



David Miguel Pereira Lopes

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Suspensões concentradas – Parâmetros relevantes e implicação no processo

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheiro Mário Alexandre Guerreiro Santos
Gomes, Empresa Ascenza Agro, S.A.

Co-orientadora: Isabel Maria Rôla Coelho, Professora
Auxiliar com Agregação, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Doutor Mário Fernando José Eusébio, Professor Auxiliar, FCT-UNL

Arguente: Engenheiro José Fernando Trindade dos Santos Neves,
Diretor da Divisão Indústria de Investigação e
Desenvolvimento - Ascenza Agro S.A.

Vogal: Engenheiro Mário Alexandre Guerreiro Santos Gomes,
Diretor Industrial - Ascenza Agro S.A.



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2018

David Miguel Pereira Lopes

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Suspensões concentradas – Parâmetros relevantes e implicação no processo

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheiro Mário Alexandre Guerreiro Santos
Gomes, Empresa Ascenza Agro, S.A.

Co-orientadora: Isabel Maria Rôla Coelho, Professora
Auxiliar com Agregação, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Doutor Mário Fernando José Eusébio, Professor Auxiliar, FCT-
UNL

Arguente: Engenheiro José Fernando Trindade dos Santos Neves,
Diretor da Divisão Indústria de Investigação e
Desenvolvimento - Ascenza Agro S.A.

Vogal: Engenheiro Mário Alexandre Guerreiro Santos Gomes,
Diretor Industrial - Ascenza Agro S.A.

Março 2018

Suspensões Concentradas – Parâmetros relevantes e implicação no processo

Copyright © David Miguel Pereira Lopes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Por muito que um homem faça, um homem não se faz sozinho. E tal como cada pessoa depende de tudo o que recebeu ao longo da vida para ser quem é, também esta tese dependeu de todo o conhecimento e apoio dado pelas pessoas que me acompanharam.

Gostaria de começar por agradecer à minha co-orientadora, Professora Isabel Coelho, pela sua disponibilidade, pela oportunidade de entrar em contacto com a empresa, pelo apoio, simpatia e atenção.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Engenheiro Mário Gomes, pela oportunidade de realizar esta tese, pelo conhecimento que partilhou comigo e pela orientação que prestou ao longo desta dissertação.

A toda a equipa Ascenza com quem tive oportunidade de lidar e colaborar, um grande obrigado. Toda a simpatia, boa energia e bons momentos são memórias que não vou esquecer, e a experiência e conhecimento que partilharam serão uma mais valia no meu futuro. Em especial, um grande obrigado ao Afonso Martins, Bruno Carrilho, Bruno Marta, Bruno Silva, Francisco Costa, Inês Bernardo, Nuno Lagartixo, Pedro Camilo e Susana Costa.

Um agradecimento também a toda a equipa do Laboratório de Controlo da Qualidade, por me acolherem calorosamente, pela paciência para me explicar o funcionamento e métodos laboratoriais e me apoiarem na realização deste trabalho.

Um grande obrigado às estagiárias Beatriz Estulano e Teresa Costa, pela disponibilidade e ajuda prestada no Laboratório de Controlo da Qualidade.

Aos meus amigos, agradeço a compreensão e apoio. Apesar da minha distância durante esta longa jornada, nem por isso se preocuparam menos, nem por isso deixaram de me apoiar, nem por isso deixaram de me ajudar a superar obstáculos. João Piçarra, Rafael Lopes, Tiago Ferreira, Patrícia Gamito e Daniela Agostinho, a todos vocês, um grande obrigado.

Aos meus pais, que me acompanharam ao longo de todo este percurso, um obrigado, do fundo do meu coração. Sem vocês, sem a vossa paciência, amor, apoio e força, não teria sido possível concluir este curso.

À minha namorada, que me apoia e atura, que me ouve nos bons e nos maus momentos, que me acompanha em todas as fases da vida, e que sempre acreditou em mim: obrigado. Não tem como meter em palavras toda a ajuda que tens dado.

Dedicatória

Dedico esta tese de mestrado ao meu avô, José Ratinho Pereira, que nunca foi esquecido.
Descanse em paz a sua alma.

Resumo

Esta dissertação para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química e Bioquímica foi realizada no complexo industrial da empresa Ascenza Agro, S.A., no período de 18 de Setembro de 2017 a 23 de Fevereiro de 2018.

O tema de dissertação proposto pela empresa, Suspensões concentradas – parâmetros relevantes e implicação no processo, tem como principais objetivos a identificação de parâmetros relevantes no processo de produção de suspensões concentradas, o estudo do impacto destes parâmetros e obtenção dos melhores valores para cada parâmetro. Este estudo possibilita um controlo rigoroso do processo, permitindo a sua otimização.

O estudo de parâmetros incidiu principalmente na fase de moagem via húmida, efetuada em moinhos de esferas, focando nos parâmetros: Carga de Esferas, Caudal, Desgaste de Esferas e Granulometria Inicial. Foram também estudados dois parâmetros relativos ao controlo da qualidade: Temperatura e Tempo.

Comprovou-se a relevância dos parâmetros no processo. Um aumento da percentagem de carga de esferas de para diminuiu a média de granulometria final de para . Um aumento de caudal de para aumentou a média de granulometria final de para . Uma estimativa ao Desgaste de Esferas demonstra que, com o desgaste, aumenta a granulometria final. Aumentos na granulometria inicial aumentam também a final, evidente para granulometrias iniciais acima de .

Analisou-se ainda a otimização resultante das alterações efetuadas. O aumento da carga de esferas diminuiu a média de granulometria final de para , e a variabilidade de para . Estimou-se um custo inicial de para esta alteração. Estimou-se o aumento de caudal de processo para , diminuindo o tempo de moagem em horas anuais.

Palavras-chave: Suspensões concentradas, moagem, controlo de qualidade, otimização

Abstract

This thesis for the conclusion of the degree of a master's degree in Chemical and Biochemical Engineering was held in Ascenza Agro, S.A.'s industrial complex, in the period of the 18th of September of 2017 to the 23rd of February of 2018.

The company's proposed thesis subject, Suspension Concentrates – relevant parameters and process implications, has as the main objectives the identification of relevant parameters in the suspension concentrate production process, the study of these parameters' impact on the process and the determination of the ideal value of the studied parameters. This study allows for a rigorous control of the process, leading to the possibility of its optimization.

The study of parameters focused mainly on the wet-milling phase of the process, performed in bead-mills, particularly on the parameters: grinding media load, flow rate, grinding media wear and initial particle size. The parameters Temperature and Time, relative to the product quality control, were also studied.

It was possible to prove the relevance of the studied process parameters. An increase in grinding media load from, to , led to a decrease in the average final particle size, from to , measured by its D95 value. An increase in product flow rate, from to , led to an increase in the average final particle size, from to . An estimate on the grinding media wear showed that, as the wear increases, the average final particle size will also increase. It was also shown that, as the average initial particle size increases, so does the average final particle size, as is evident at initial granulometries above .

The process optimization due to the manipulated process parameters was also analysed. The increase of grinding media load led to a decrease in the average final particle size, from to , and the variance of particle size, from to . The initial cost of this change in parameter is estimated to be . An estimate on increasing the product flow rate to points to a decrease in grinding time of about hours per year.

Keywords: Suspension concentrate, wet-milling, quality control, optimization

Índice de matérias

| | | |
|--------|--|----|
| 1. | Introdução..... | 1 |
| 1.1. | Estrutura da dissertação..... | 1 |
| 1.2. | Enquadramento | 2 |
| 1.3. | História do Grupo SAPEC | 4 |
| 1.4. | Ascenza Agro | 6 |
| 1.4.1. | Área de negócio | 7 |
| 1.4.2. | Complexo Industrial..... | 8 |
| 1.4.3. | Fábrica de Enxofre | 10 |
| 1.4.4. | Fábrica de Herbicidas..... | 11 |
| 1.4.5. | Fábrica de Inseticidas..... | 12 |
| 1.5. | Objetivos de trabalho..... | 13 |
| 2. | Suspensões Concentradas | 15 |
| 2.1. | Composição..... | 15 |
| 2.1.1. | Substância Ativa..... | 16 |
| 2.1.2. | Agente molhante | 16 |
| 2.1.3. | Agente Dispersante | 18 |
| 2.1.4. | Anticongelante | 18 |
| 2.1.5. | Antiespumante..... | 19 |
| 2.1.6. | Espessante | 19 |
| 2.2. | Equipamento de produção | 25 |
| 2.2.1. | Depósitos agitados | 25 |
| 2.2.2. | Moinhos de esferas | 28 |
| 2.3. | Características de partículas sólidas..... | 30 |
| 3. | Processo e parâmetros | 35 |
| 3.1. | Processo SC mesotriona..... | 36 |
| 3.2. | Processo SC Pendimetalina..... | 40 |
| 3.3. | Processo SC Cuprital | 43 |
| 3.4. | Análises de controlo da qualidade | 46 |
| 3.4.1. | Densidade..... | 47 |
| 3.4.2. | Dispersão..... | 47 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 3.4.3. | Espumas..... | 48 |
| 3.4.4. | Granulometria via húmida | 48 |
| 3.4.5. | Laser..... | 48 |
| 3.4.6. | pH | 49 |
| 3.4.7. | Substância ativa | 49 |
| 3.4.8. | Suspensão..... | 49 |
| 3.4.9. | Viscosidade | 50 |
| 3.5. | Parâmetros Identificados..... | 50 |
| 3.6. | Escolha de parâmetros a estudar | 53 |
| 3.6.1. | Esferas de moagem | 57 |
| 3.6.2. | Condições de processo | 58 |
| 3.6.3. | Substância ativa | 59 |
| 4. | Procedimento experimental e materiais | 61 |
| 4.1. | Medição das dimensões de peças | 61 |
| 4.2. | Recolha de amostras..... | 64 |
| 4.3. | Variação de caudal e quantidade de esferas | 66 |
| 4.4. | Crescimento de granulometria – tempo e temperatura..... | 67 |
| 5. | Resultados obtidos e discussão | 69 |
| 5.1. | Volume útil de moinhos de esferas | 69 |
| 5.2. | Caudal e Carga de esferas | 72 |
| 5.3. | Desgaste de esferas de moagem | 75 |
| 5.4. | Granulometria inicial..... | 77 |
| 5.5. | Relação entre parâmetros e custo energético | 79 |
| 5.6. | Aumento de granulometria em amostras | 80 |
| 6. | Otimização da moagem via húmida | 85 |
| 6.1. | Otimização de carga de esferas..... | 85 |
| 6.1.1. | Custo de otimização de carga de esferas | 86 |
| 6.2. | Estimativa de possível otimização de caudal..... | 87 |
| 7. | Conclusão e sugestões de trabalho futuro..... | 91 |
| 8. | Bibliografia..... | 95 |
| 9. | Anexos..... | 101 |

| | |
|---|-----|
| 9.1. Anexo A – Exemplo de resultados de análise Laser..... | 101 |
| 9.2. Anexo B – Granulometrias finais de mesotriona, pendimetalina e cuprital..... | 102 |
| 9.3. Anexo C – Volume útil de moinhos de esferas. | 105 |
| 9.4. Anexo D – KWh fornecido ao moinho de esferas | 109 |
| 9.5. Anexo E – Granulometrias de 2ª moagem no moinho | 113 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 – Evolução de vendas do grupo Sapec Agro Business, no período de 2009 a 2015..... | 5 |
| Figura 1.2 – Presença do grupo Sapec Agro Business no mundo. | 6 |
| Figura 1.3 - Terminais portuários de Setúbal, zona de Mitrena. | 8 |
| Figura 1.4 – Vista aérea do complexo industrial Ascenza Agro Portugal. | 9 |
| Figura 1.5 – Layout da fábrica de enxofre..... | 10 |
| Figura 1.6 – Layout da fábrica de Herbicidas..... | 11 |
| Figura 1.7 – Layout da fábrica de inseticidas. | 12 |
| Figura 2.1 – Gota de água sobre uma placa sólida. | 17 |
| Figura 2.2 – Exemplos de ângulos de contacto. | 17 |
| Figura 2.3 – Efeito de agente dispersante num grupo de partículas. | 18 |
| Figura 2.4 – Exemplo de forças de dispersão de London em átomos de hélio. | 22 |
| Figura 2.5 – Exemplo de forças dipolo-dipolo em moléculas de cloreto de hidrogénio..... | 22 |
| Figura 2.6 – Exemplo de forças dipolo permanente-dipolo induzido. | 23 |
| Figura 2.7 – Exemplo de amadurecimento de Ostwald. | 24 |
| Figura 2.8 – Exemplo de dimensões de equipamento, para uma abordagem inicial de design. | 26 |
| Figura 2.9 – Diferença de correntes entre tanque agitado retangular e cilíndrico com defletores..... | 27 |
| Figura 2.10 – Exemplo de curva de fração mássica cumulativa..... | 33 |
| Figura 2.11 – Exemplo de frequência de tamanho de partículas..... | 34 |
| Figura 3.1 – Layout da secção Herbicidas Formulação Líquidos da fábrica de herbicidas..... | 35 |
| Figura 3.2 – Layout da secção Inseticidas Formulação Líquidos, da fábrica de Inseticidas. | 36 |
| Figura 3.3 – Diagrama do processo SC Mesotriona. | 38 |
| Figura 3.4 – Diagrama do processo SC Pendimetalina. | 41 |
| Figura 3.5 – Diagrama do processo SC Cuprital..... | 44 |
| Figura 4.1 – Vista do interior de uma câmara de moinho de esferas. | 61 |
| Figura 4.2 – Veio de um moinho de esferas. | 62 |
| Figura 4.3 – Exemplo de batente de moinho de esferas. | 63 |
| Figura 4.4 – Exemplo de disco de moinho de esferas. | 64 |
| Figura 4.5 – Copo utilizado para recolha de amostras em depósitos de agitação. | 65 |
| Figura 4.6 – Recolha de uma amostra de pendimetalina à saída do moinho de esferas | 65 |
| Figura 4.7 – Adição de esferas de moagem ao moinho de esferas | 66 |
| Figura 4.8 – Recolha das amostras de Pendimetalina em frascos de 100 mL..... | 67 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.1 – Gráfico de superfície obtido no software Statistica para a relação entre os parâmetros Caudal e Carga de Esferas..... | 74 |
| Figura 5.2 – Comparação entre granulometria no depósito agitado e após primeira moagem..... | 77 |
| Figura 5.3 – Comparação de granulometria após 1ª moagem e após 2ª moagem. | 78 |
| Figura 9.1 – Exemplo de resultados obtidos numa análise de granulometria feita no aparelho | 101 |

Índice de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 – Composição generalizada de uma suspensão concentrada..... | 15 |
| Tabela 3.1 – Composição da suspensão concentrada Mesotriona..... | 37 |
| Tabela 3.2 – Composição da suspensão concentrada Pendimetalina..... | 40 |
| Tabela 3.3 – Composição da suspensão concentrada Cuprital. | 43 |
| Tabela 3.4 – Intervalos aceites de propriedades físicas de mesotriona. | 46 |
| Tabela 3.5 – Intervalos aceites de propriedades físicas de pendimetalina. | 46 |
| Tabela 3.6 – Intervalos aceites de propriedades físicas de Cuprital. | 47 |
| Tabela 3.7 – Parâmetros que podem afetar SC's em depósitos agitados. | 51 |
| Tabela 3.8 – Parâmetros que podem afetar SC's na moagem via húmida..... | 52 |
| Tabela 3.9 – Parâmetros que podem afetar SC's, comuns a todo o processo. | 53 |
| Tabela 3.10 – Parâmetros que podem afetar SC's durante o controlo de qualidade. | 53 |
| Tabela 3.11 – Análise de resultados de granulometria final..... | 54 |
| Tabela 3.12 – Número de moagens em lotes de Resultados de lotes produzidos ao longo de Janeiro de 2018. | 55 |
| Tabela 3.13 – Parâmetros da fase de moagem via húmida segundo a sua probabilidade de afetar granulometria final e facilidade de modificação. | 56 |
| Tabela 4.1 – Alterações de caudal e carga de esferas propostas. | 67 |
| Tabela 4.2 – Experiências a realizar para | 68 |
| Tabela 4.3 – Experiências a realizar para | 68 |
| Tabela 4.4 – Experiências a realizar para | 68 |
| Tabela 5.1 – Volume útil do moinho de esferas Dados recolhidos através da medição de peças. | 69 |
| Tabela 5.2 – Carga de esferas máxima para cada moinho, consoante fator de empacotamento..... | 71 |
| Tabela 5.3 – Percentagem de carga de esferas utilizada para cada moinho. | 72 |
| Tabela 5.4 – Resultados obtidos consoante variação de caudal e carga de esferas a lotes de pendimetalina. | 73 |
| Tabela 5.5 – Dados fornecidos ao software Statistica, por ordem de realização de experiência. | 74 |
| Tabela 5.6 – Estimativa do ritmo de desgaste de esferas. Inclui custo de manutenção da carga de esferas..... | 76 |
| Tabela 5.7 – Variação de KWh no com a variação da carga de esferas, caudal e granulometria. Produto: | 79 |
| Tabela 5.8 – Resultado do estudo de granulometria em amostras de Lote CA-ABB. | 80 |
| Tabela 5.9 – Resultado do estudo de granulometria em amostra de a temperatura ambiente. Lote BI-ABB. | 81 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 5.10 – Resultado do estudo de granulometria em amostras de Lote T-BBA. | 81 |
| Tabela 5.11 – Resultado do estudo de granulometria em amostras de Lote E-BBA. | 82 |
| Tabela 5.12 – Diferença de granulometria entre análises feitas imediatamente ou em horário normal de funcionamento do LCQ. Produto: | 83 |
| Tabela 6.1 – Resultado da otimização de carga de esferas no moinho Produto: Caudal: | 85 |
| Tabela 6.2 – Estimativa do custo anual da otimização da carga de esferas. | 86 |
| Tabela 6.3 – Caso de estudo do efeito do parâmetro caudal na granulometria final, no moinho Produto: , Lote U-BBC. | 87 |
| Tabela 6.4 – Estimativa do efeito do Caudal na Granulometria Final no moinho Produto: pendimetalina. | 88 |
| Tabela 6.5 – Estimativa da relação entre Caudal e Tempo de moagem anual no moinho 88 | 88 |
| Tabela 9.1 – Resultados de granulometria de lotes de Análises efetuadas pelo LCQ. | 102 |
| Tabela 9.2 – Resultados de granulometria de lotes de Análises efetuadas pelo LCQ. | 103 |
| Tabela 9.3 – Resultados de granulometria de lotes de Análises efetuadas pelo LCQ. | 104 |
| Tabela 9.4 – Volume útil do moinho de esferas Dados recolhidos através da medição de peças. | 105 |
| Tabela 9.5 – Volume útil do moinho de esferas Dados recolhidos através da medição de peças. | 105 |
| Tabela 9.6 – Volume útil do moinho de esferas Estimativa. | 105 |
| Tabela 9.7 – Volume útil do moinho de esferas Estimativa. | 106 |
| Tabela 9.8 – Volume útil do moinho de esferas Estimativa. | 106 |
| Tabela 9.9 – Volume útil do moinho de esferas Estimativa. | 106 |
| Tabela 9.10 – Volume útil do moinho de esferas Estimativa. | 107 |
| Tabela 9.11 – Volume útil do moinho de esferas Estimativa. | 107 |
| Tabela 9.12 – Volume útil do moinho de esferas Estimativa. | 107 |
| Tabela 9.13 – Volume útil do moinho de esferas Estimativa. | 108 |
| Tabela 9.14 – KWh fornecido ao moinho de esferas durante moagem do lote J-ABA. Produto: | 109 |
| Tabela 9.15 – KWh fornecido ao moinho de esferas durante moagem do lote L-ABA. Produto: | 109 |
| Tabela 9.16 – KWh fornecido ao moinho de esferas durante moagem do lote R-ABD. Produto: | 109 |

| | | |
|---|------------------------|-----|
| Tabela 9.17 – KWh fornecido ao moinho de esferas | durante moagem do lote | |
| Q-BBA. Produto: | | 111 |
| Tabela 9.18 – Resultados de granulometria final de pendimetalina no DM5 (HFL). Análises realizadas pelo LCQ. Carga de esferas: | . Caudal: | 113 |
| Tabela 9.19 – Resultados de granulometria final de pendimetalina no DM5 (HFL). Análises realizadas pelo LCQ. Carga de esferas: | . Caudal: | 113 |

Lista de abreviações

CFC – Cúbico de face centrada

CIPAC – Collaborative International Pesticides Analytical Council

CS – Cúbico simples

DA – Depósito de acabamento

DF – Depósito de formulação

DL – Depósito pulmão

DM – Moinho de esferas

DP – Depósito do tipo Dispermix

EE – Enchimento Enxofre

EM – Enxofre Molhável

EP – Enxofre Polvilhável

FLOW – Flowable

GMP – Good Manufacturing Practices

HEL – Herbicidas Enchimento Líquidos

HES – Herbicidas Enchimento Sólidos

HFL – Herbicidas Formulação Líquidos

HFS – Herbicidas Formulação Sólidos

IEL – Inseticidas Enchimento Líquidos

IES – Inseticidas Enchimento Sólidos

IFL – Inseticidas Formulação Líquidos

IFS – Inseticidas Formulação Sólidos

MT – Método

Rn – Empacotamento aleatório

SC – Suspensão concentrada

TMAC – Taxa média anual de crescimento

Lista de símbolos

cP – Centipoise

D – Diâmetro

F_d – Força de atrito

F_g – Força resistente

g – Força gravítica

h – Altura

kg - Quilograma

L – Litro

LG – Líquido-gás

m – Metro

M – Massa molecular

ρ_f – Densidade de fluido

ρ_p – Densidade de partícula

r – Raio

R – Constante universal dos gases perfeitos

S – Solubilidade

SG – Sólido-gás

SL – Sólido-líquido

T – Temperatura absoluta

μ – Viscosidade dinâmica

V - Volume

Wh – Watt-hora

€ - Euro

μ - Viscosidade

γ - Tensão superficial

Θ - Ângulo de contacto

1.Introdução

1.1. Estrutura da dissertação

A dissertação encontra-se dividida em 7 principais capítulos:

- **Introdução:** Capítulo dedicado ao enquadramento da importância desta dissertação e introdução à empresa onde se realizou a dissertação, incluindo a sua história, localização, áreas de negócio e infraestruturas (incluindo um layout geral destas). São estipulados também os principais objetivos da dissertação.
- **Suspensões Concentradas:** Capítulo dedicado a uma introdução ao tema de estudo, incluindo as características de produto e processo, teoria por detrás do processo e conceitos utilizados ao longo da dissertação.
- **Processo e parâmetros:** Capítulo dedicado à especificação dos processos estudados e parâmetros identificados. Inclui-se neste capítulo os diagramas de processo, os principais passos de processo, o controlo de qualidade realizado, uma lista extensiva de parâmetros identificados e o raciocínio que levou à escolha dos parâmetros estudados em capítulos seguintes.
- **Procedimento experimental e materiais:** Capítulo dedicado à explicação de como foi realizada a vertente prática da dissertação. Inclui os passos necessários para a realização e repetição do procedimento, com ilustrações para facilitar a compreensão.
- **Resultados obtidos e discussão:** Capítulo que inclui os resultados obtidos a partir do procedimento experimental, a análise destes resultados e uma discussão sobre o significado dos resultados obtidos.

- **Otimização de processo:** Capítulo dedicado a otimizações de processo, onde se encontra uma análise do efeito da otimização e os custos desta.
- **Conclusão e sugestões para trabalho futuro:** Neste capítulo faz-se uma suma do significado dos resultados obtidos, e abordam-se trajetos de investigação futura.

1.2. Enquadramento

A humanidade é constantemente fustigada por organismos nocivos: doenças como a Malária, transmitidas por mosquitos, que afetam milhões de pessoas anualmente [1]; perdas aveludadas de plantações, devido a outras plantas, fungos ou insetos [2]; perdas de gado, devido a doenças transmitidas por parasitas [3].

A estes organismos nocivos, ou qualquer outro organismo que se julgue perigoso para a saúde ou interesses humanos, dá-se o nome de peste [4]. A existência de pestes levou à necessidade de descobrir, desenvolver e empregar métodos para proteger os recursos e a saúde humana. Um destes métodos passa pela aplicação de pesticidas. Um pesticida, ou fitofarmacêutico, trata-se de algo que previna, destrua ou controle organismos nocivos ('pestes') e doenças, ou que proteja plantas ou produtos derivados de plantas durante a sua produção, armazenamento ou transporte. O termo abrange: herbicidas, fungicidas, inseticidas, acaricidas, nematocidas, moluscicidas, rodenticidas, reguladores de crescimento, repelentes e biocidas. [5]

Desta necessidade, verifica-se a utilização de pesticidas desde há cerca de 4500 anos, como enxofre polvilhado ou na forma de fumo (por combustão) [6]. O mercado de pesticidas foi dominado por estes pesticidas e pesticidas à base de arsénio até por volta de 1950, com a descoberta de novos pesticidas e desenvolvimentos de métodos de aplicação sobre vastas áreas [7].

Com a possibilidade de aplicar estes compostos por meios aéreos ou com o auxílio de pulverizadores, e com o sucesso de compostos como o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) em controlar Malária e febre Tifoide, verificou-se um grande investimento na pesquisa e aplicação de pesticidas por todo o mundo. [7]

A par da crescente utilização de pesticidas, verificou-se também uma crescente preocupação com os efeitos adversos que a utilização em excesso destes compostos possa trazer. Estes efeitos foram estudados por Rachel Carson e publicados em 1962 no seu livro, *Silent Spring*. Ao se constatar a existência de provas suficientes que corroboram o trabalho de Carson, ocorreu um desfasamento na utilização de pesticidas tóxicos persistentes. Este desfasamento viria a culminar na proibição da utilização de DDT e seus

derivados nos anos 70 e 80 [8], ao mesmo tempo que redirecionou a investigação de pesticidas, agora com maior foco no seu impacto ambiental. Para haver uma diferenciação entre os pesticidas tóxicos persistentes e novos pesticidas de menor impacto ambiental, deu-se o nome de fitofarmacêuticos aos novos compostos com efeitos contra pestes. [9]

Nasceu assim a preocupação em limitar a quantidade e tipo de pesticidas utilizados, em administrar corretamente cada pesticida e em evitar que as pestes desenvolvam resistência aos compostos utilizados. Para esse efeito, existem atualmente códigos de conduta e regras que os utilizadores destes produtos necessitam seguir, estipuladas por entidades terceiras. Um exemplo recente, em Portugal, foi a instauração na legislação portuguesa de uma diretiva europeia (diretiva 2009/128/CE), que estipula a necessidade de licenças, atribuídas mediante formação do utilizador, para compra e utilização comercial de pesticidas. [10] [11]

Também os produtores de pesticidas necessitam obedecer a um conjunto de regras para produzir e comercializar os seus produtos. As regras de produção e utilização de herbicidas, na Europa, funcionam num sistema duplo, sob o qual a EFSA (European Food Safety Authority) avalia e autoriza os compostos utilizados na proteção de plantas na Europa, e os Estados Membro avaliam e autorizam os produtos a nível nacional.

No estado em que o mercado de pesticidas se encontra atualmente, sendo estável e há muito estabelecido, a distinção entre marcas passa pela qualidade e uniformidade de produto [12]. Como tal, a qualidade de produto tornou-se um grande foco das empresas, levando ao investimento em duas frentes: a otimização do processo de produção e o controlo de qualidade de produto.

A otimização do processo fabril leva a uma diminuição de recursos e custos necessários para a produção de pesticida, ao mesmo tempo que diminui a variabilidade de resultados, surtindo uma maior uniformidade de produto final. O controlo de qualidade, se rigoroso, evita a presença de produtos não conformes no mercado, garantindo que todo o produto comercializado se encontra dentro dos parâmetros de estipulados por lei, e que, se o produto for aplicado corretamente, é eficiente.

É no âmbito de compreensão, controlo e otimização de processo fabril, nas instalações Ascenza Agro, que se insere esta dissertação. O estudo e compreensão dos parâmetros que afetam, e em que medida afetam, o processo de produção de suspensões concentradas permite um controlo total do processo. Por sua vez, o controlo total de processo permite a produção de pesticidas com as especificações desejadas, garantindo que os utilizadores tenham acesso a produtos de mais elevada qualidade e eficácia.

1.3. História do Grupo SAPEC

Em 1925, Frédéric Jacobs, banqueiro de Antuérpia, decide expandir os seus negócios, através da exportação de Pirite em Portugal. Em conjunto com o seu genro, Antoine Velge, investem na construção de uma oficina de fragmentação de minério, na Herdade das Praias, em Setúbal. Findado este investimento, decidem avançar para um novo negócio: a produção e comércio de adubos.

Com essa finalidade, a 21 de janeiro de 1926, é criada a empresa familiar Sapec, “Société Anonyme de Produits et Engrais Chimiques du Portugal”. Com Frédéric Jacobs como presidente da empresa, o grupo Sapec adquire 60 hectares da Herdade das Praias e inicia a construção da fábrica de adubos e do cais de estacada BEER, iniciando a nova atividade.

Em 1928, o grupo Sapec investe também na produção de superfosfatos. O aproveitamento de cinzas de pirite permitiu produzir ácido sulfúrico, utilizado posteriormente na produção de superfosfatos de valor acrescido. Em 1936, com a aquisição de ações sobre as minas de Lousal e Caveira, acentuou-se a autonomia da empresa.

Em 1946, Antoine Velge, segundo presidente do grupo Sapec, apostou em aprofundar o envolvimento do grupo com a indústria agrícola, através da produção de adubos, agroquímicos, sementes e rações animais. Em fevereiro de 1965, o grupo investiu também na representação de terceiros em marcas de produtos para a proteção de colheitas.

Frédéric Velge, filho de Antoine Velge, sucedeu como presidente do grupo em 1974, numa fase difícil para a empresa. A revolução portuguesa e a reforma agrária do Alentejo levaram a empresa à beira de falência, com um endividamento bancário de 70 a 80% das suas vendas, em 1981.

Em 1982, com a ajuda de Eduardo Catroga, então coadministrador delegado da Sapec, a empresa familiar iniciou uma reestruturação essencial. As três principais áreas de negócio (adubos, agroquímicos e rações animais) foram divididas em unidades de negócio autónomas, passando de uma organização centralizada para uma organização descentralizada. Como resultado desta reestruturação, verificou-se uma recuperação económica, que melhoraria a cada ano.

Ainda nos anos 80, a abundância de enxofre no mercado europeu anunciou a inviabilização da exploração das minas de pirite em Portugal. Em 1988, Frédéric Velge decide terminar a operação mineira de Lousal, e reestruturar a fábrica de adubos, que passaria a comprar as matérias intermédias necessárias para produção. Aumentaria também a sua capacidade de produção, e, como resultado, tornar-se-ia mais competitiva no mercado português. [13]

Esta reestruturação alargou-se ainda a um investimento em novas atividades, tornando o Grupo Sapec numa empresa de investimento: importação e distribuição de commodities agrícolas, em Portugal (1985) e na Espanha (1987); importação e distribuição de produtos químicos para indústria (1989); desenvolvimento de logística, armazenamento e atividades portuárias, inicialmente em Setúbal (1983) e expandindo para todo o país após a aquisição da companhia SPC (Serviço Português de Contentores, 1991). [14]

As direções tomadas pela empresa levaram-na ao sucesso, chegando à liderança do mercado português em proteção de culturas, no final dos anos 90. Com a compra de duas empresas espanholas, que viriam a tornar-se na Sapec Agro España (1999) [15] e a Tradecorp Division España (2000) [16], o grupo Sapec ingressa também no mercado de agroquímicos espanhol.

O conhecimento e experiência da empresa provaram ser um enorme contributo para o seu crescimento, atualmente com vendas em mais de 70 países [17]. Este aproveitamento é refletido na evolução de vendas nos últimos anos, com uma TMAC de 12.4% num período de 7 anos, entre 2009 e 2015. A Figura 1.1 ilustra o contributo que as duas principais áreas de negócio do grupo, a nutrição vegetal e a proteção de colheitas, tiveram para o crescimento verificado. [18]

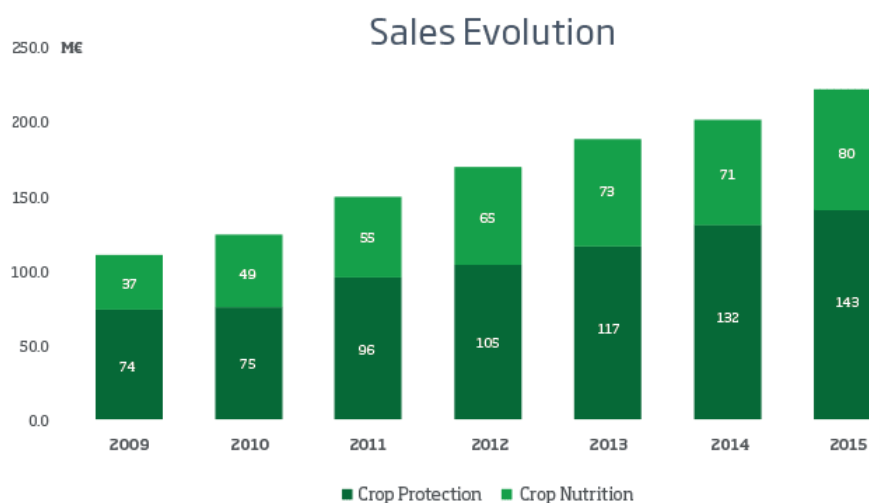


Figura 1.1 – Evolução de vendas do grupo Sapec Agro Business, no período de 2009 a 2015. [18]

Estas vendas apenas são possíveis devido à presença global do grupo, com fábricas, laboratórios, equipas e afiliados em todo o mundo, como se pode verificar na Figura 1.2. [19]

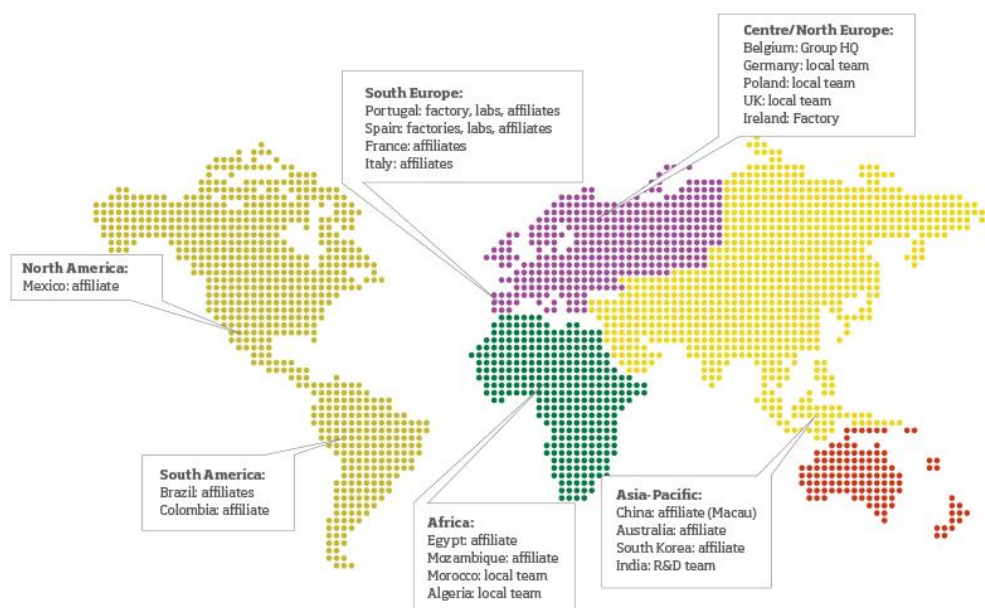


Figura 1.2 – Presença do grupo Sapec Agro Business no mundo. [19]

O sucesso do grupo Sapec Agro atraiu atenção e reconhecimento a nível europeu, em especial da empresa privada de investimento Bridgepoint. Em 2016, a Bridgepoint adquiriu ações ao grupo Sapec Agro Business, com uma visão de acelerar o crescimento económico da empresa, e, ao mesmo tempo, mantendo a sua missão e qualidade de produtos e serviços. [17]

Em 2018, a empresa Sapec Agro, S.A., mudou o nome para Ascenza Agro, S.A.

1.4. Ascenza Agro

A empresa Ascenza Agro especializa-se na produção e comercialização de fitofarmacêuticos, produtos destinados à proteção de colheitas, e na produção de compostos de medicina veterinária e biocidas. Possuindo todos os meios necessários para produzir e comercializar produtos, a empresa apresenta uma total autonomia. As suas infraestruturas e equipas permitem realizar investigação e desenvolvimento, tratar de aspetos legais e burocráticos relacionados com atividades exercidas, e realizar todo o processo de formulação, embalagem, rotulação e armazenamento de produtos, para sua posterior comercialização e exportação. [20]

1.4.1. Área de negócio

Os fitofarmacêuticos produzidos na Ascenza Agro podem ser divididos em três principais grupos:

- **Herbicidas** – fitofarmacêuticos destinados à destruição, controlo de crescimento ou inibição de crescimento de plantas nocivas, competitivas ou indesejadas para a cultura pretendida. Podem ser aplicados antes ou depois de plantar as sementes (pré ou pós-sementeira, respetivamente), e antes ou depois da emergência das plantas (pré ou pós-emergência, respetivamente). [9]
- **Inseticidas** – fitofarmacêuticos destinados à destruição, controlo de crescimento ou inibição de crescimento de insetos nocivos para a cultura pretendida. A sua aplicação pode ser feita pontualmente, no início do aparecimento da praga ou em cadeia. Podem penetrar o inseto através de vários mecanismos, como ingestão, por contacto, entre outros. [9]
- **Fungicidas** – fitofarmacêuticos destinados à destruição, controlo de crescimento ou inibição de crescimento de fungos nocivos, competitivos ou indesejados para a cultura pretendida. Podem ser aplicados antes do aparecimento de fungos (preventivos), depois do seu aparecimento (curativos) ou com o intuito de prevenir ou eliminar esporos de fungos (erradicantes). São aplicados sobre a superfície da planta, podendo o composto permanecer à superfície (fungicida de superfície), penetrar a planta e aí permanecer (fungicida penetrante), ou penetrar a planta e mover-se ao longo do sistema vascular (fungicida sistémico). [9]

A Ascenza Agro possui ainda uma estação de produção de biocidas (ectoparasiticidas) e produtos de medicina veterinária, destinados ao combate de organismos nocivos aos animais domésticos e de pecuária. Visto que estes produtos se destinam à aplicação animal, a Ascenza Agro obteve um certificado internacional de GMP (Good Manufacturing Practices) e autorização para a produção destes compostos. Tanto a secção de veterinária como o laboratório de controlo da qualidade garantem a qualidade destes compostos. [20]

1.4.2. Complexo Industrial

Situadas ao longo da Avenida do Rio Tejo, na Herdade das Praias em Setúbal, as instalações Ascenza Agro possuem vantagens logísticas, devido à sua proximidade do Porto de Setúbal e às ligações ferro e rodoviárias ao complexo. A Figura 1.3 ilustra a zona industrial de Mitrena, na qual se encontram ilustradas as instalações Ascenza Agro, o terminal portuário Ascenza e as ligações terrestres disponíveis. [21]



Figura 1.3 - Terminais portuários de Setúbal, zona de Mitrena. Ilustradas as ligações rodo e ferroviárias à Ascenza Agro (anteriormente, Sapec Agro), tal como o Terminal Portuário Sapec. [21]

As instalações Ascenza Agro abrangem as diversas áreas de serviço necessárias para o funcionamento ordeiro do processo fabril. Estas áreas de serviço incluem: cantinas, balneários, lavandaria, posto de saúde, escritórios, entre outras.

Além destas áreas de serviço mencionadas, o complexo industrial pode ainda ser dividido em três zonas distintas:

- Fábrica de enxofre;
- Fábrica de herbicidas;
- Fábrica de inseticidas/fungicidas.



Figura 1.4 – Vista aérea do complexo industrial Ascenza Agro Portugal. **1** – Fábrica de enxofre. **2** – Fábrica de herbicidas. **3** – Fábrica de inseticidas e fungicidas. [22]

Na Figura 1.4 são visíveis estas três zonas. A divisão em três fábricas decorreu no âmbito de garantir que não ocorrem contaminações cruzadas, dada a natureza sensível de cada formulação, e visando garantir a qualidade do produto final.

1.4.3. Fábrica de Enxofre

Figura 1.5 – Layout da fábrica de enxofre. EE – Ensaque de enxofre. EM – Enxofre Molhável. EP – Enxofre polvilhável.

A fábrica de enxofre encontra-se dividida em três secções distintas, como ilustra a Figura 1.5. Cada secção funciona de forma independente, com um conjunto de responsáveis e colaboradores encarregados das tarefas específicas de cada zona. Na secção de ensaque de enxofre (**EE**), como o nome indica, realiza-se o ensaque de compostos produzidos na fábrica de enxofre, para que este possa ser comercializado. Na secção de enxofre molhável (**EM**) são formulados enxofres molháveis (WG's) e granulados. Na secção enxofre polvilhável (**EP**) são formulados enxofre polvilháveis.

Destaca-se ainda a presença de elementos importantes na Figura 1.5: faixas amarelas delineadas ao longo do chão da fábrica, com o propósito de assinalar um percurso de segurança, tanto para colaboradores como para visitantes; portas, indicadas a azul, que dão acesso de pessoas e veículos às diferentes áreas; e paredes, entre as secções, que as dividem fisicamente.

1.4.4. Fábrica de Herbicidas

Figura 1.6 – Layout da fábrica de Herbicidas. HEL – Herbicidas Enchimento Líquidos. HES – Herbicidas Enchimento Sólidos. HFL – Herbicidas Formulação Líquidos. HFS – Herbicidas Formulação Sólidos.

As quatro secções da fábrica de herbicidas, ilustradas na Figura 1.6, funcionam de forma independente e com as suas próprias equipas. As secções Herbicidas Enchimento Líquidos (HEL) e Herbicidas Enchimento Sólidos (HES), como os nomes indicam, tratam do enchimento de produto final em recipientes, no caso de produtos líquidos, e em saquetas, no caso de produtos sólidos, para posterior comercialização. A secção Herbicidas Formulação Líquidos (HFL) trata da formulação de SC's, de EC's e stockagem de produto. A secção Herbicidas Formulação Sólidos (HFS) trata da formulação de herbicidas sólidos, de grânulos e de Sulcotriona.

1.4.5. Fábrica de Inseticidas

Figura 1.7 – Layout da fábrica de inseticidas. IEL – Inseticidas Enchimento Líquidos. IES – Inseticidas Enchimento Sólidos. IFL – Inseticidas Formulação Líquidos. IFS – Inseticidas Formulação Sólidos.

A fábrica de inseticida encontra-se também dividida em secções independentes, como ilustrado na Figura 1.7, e possui as suas respectivas equipas. A secção Inseticidas Enchimento Líquidos (IEL) e a secção Inseticidas Enchimento Sólidos, como o nome indica, tratam do enchimento de produto final em recipientes, no caso de produtos líquidos, e em saquetas, no caso de produtos sólidos, para posterior comercialização. A secção Inseticidas Formulação Líquidos (IFL) trata da formulação de SC's, de EC's, de Fitanol e de microencapsulados, tal como a stockagem de produto. A secção Inseticidas Formulação Sólidos (IFS) trata da formulação de inseticidas/fungicidas sólidos e de processo de extrusão.

1.5. Objetivos de trabalho

A realização desta dissertação para obtenção de grau de mestre tem os seguintes objetivos:

- **Conhecer o processo fabril:** aproveitar a oportunidade de conhecer e experienciar o ambiente fabril da empresa, promovendo uma vertente prática às competências adquiridas ao longo do percurso de mestrado. Pretende-se assim conhecer as três fábricas, os seus processos industriais e experienciar o funcionamento fabril.
- **Estudar a literatura relacionada com suspensões concentradas:** o estudo e compreensão da literatura que já existe sobre o tema de dissertação, permite conhecer o trabalho que já foi realizado previamente e compreender a evolução dos processos industriais utilizados na produção de suspensões concentradas.
- **Conhecer o processo industrial de suspensões concentradas:** conhecer os diferentes processos de produção e as diferentes suspensões concentradas produzidas pela empresa, ganhando sensibilidade ao funcionamento do processo e experiência com os profissionais que lidam com o processo.
- **Identificação de parâmetros de processo:** identificação dos parâmetros relacionados com processo industrial de produção de suspensões concentradas.
- **Estudo de parâmetros de processo:** estudar os parâmetros identificados, fazendo variar os seus valores e permitindo assim aferir a sua relevância para o processo industrial.
- **Apresentar os melhores valores para cada parâmetro estudado:** analisar os resultados do estudo de parâmetros, definir quais o seus efeitos e quais os valores destes parâmetros que mais contribuem para o bom funcionamento do processo industrial.

2. Suspensões Concentradas

Suspensão concentrada (**SC**), ou *Flowable* (**FLOW**), é o termo utilizado para descrever produtos onde uma elevada quantidade de sólido insolúvel se encontra disperso e suspenso num fluido.

Na indústria agroquímica, as suspensões concentradas, possuindo os atributos de um fitofarmacêutico na forma de pó e as características do fluido onde o fitofarmacêutico é disperso, apresentam vantagens em relação a outros fitofarmacêuticos: mais facilidade e maior uniformidade de aplicação sobre culturas (através do uso de pulverizadores); segurança na aplicação (menor risco de inalação); e não apresenta riscos de toxicidade ou inflamabilidade devido a não utilizar solventes. [23]

Apesar das suas vantagens, a produção de uma suspensão concentrada possui complexidades que requerem uma compreensão dos componentes e do processo de produção deste produto.

2.1. Composição

A Tabela 2.1 apresenta os compostos e quantidades tipicamente utilizados na formulação de suspensões concentradas.

Tabela 2.1 – Composição generalizada de uma suspensão concentrada. [23]

| Composto | Quantidade | Unidade |
|---------------------|------------|---------|
| Substância ativa | 400 a 800 | g/L |
| Agente molhante | 5 a 15 | g/L |
| Agente de dispersão | 20 a 50 | g/L |
| Anticongelante | 20 a 80 | g/L |
| Antiespumante | 1 a 5 | g/L |
| Espessante | 1 a 4 | g/L |
| Água | até 1000 | mL |

Além dos compostos mencionados, pode ser necessária a adição de agentes de controlo de contaminação, como antibacterianos.

Em seguida, são abordadas as razões para a necessidade destes compostos, tal como os conceitos teóricos relacionados.

2.1.1. Substância Ativa

No âmbito de fitofarmacêuticos, o sólido insolúvel a suspender trata-se de uma substância ativa.

Substâncias ativas são, por definição, as substâncias ou microrganismos e vírus que exerçam uma ação geral ou específica sobre os organismos prejudiciais ou sobre os vegetais, partes de vegetais ou produtos vegetais. [9]

As substâncias ativas que compõe cada SC produzida pela empresa Ascenza Agro enquadram-se nas categorias mencionadas no capítulo anterior, podendo a SC ter propriedades de herbicidas ou inseticidas/fungicidas.

2.1.2. Agente molhante

Tratando-se de uma suspensão de partículas sólidas insolúveis num fluido, a primeira dificuldade que necessita de ser superada na produção de uma SC é garantir que todas as partículas estão envolvidas pelo fluido.

Antes da adição de um sólido a um líquido, as superfícies internas e externas do sólido encontram-se cobertas por uma camada de ar. Quando estas superfícies entram em contacto com um fluido, inicia-se uma substituição da camada de ar por uma camada de fluido. No entanto, visto que a substância, por natureza, não tem afinidade para com o fluido, é difícil promover a substituição da camada de ar por uma camada de fluido nas partículas de substância ativa. [24]

Molhabilidade e equação de Young

Para uma compreensão mais fácil desta dificuldade, utiliza-se o exemplo de uma gota de água disposta sobre uma placa sólida, como ilustrado na Figura 2.1. Nesta situação, obtém-se um sistema formado por 3 diferentes fases: sólida, líquida e gasosa.

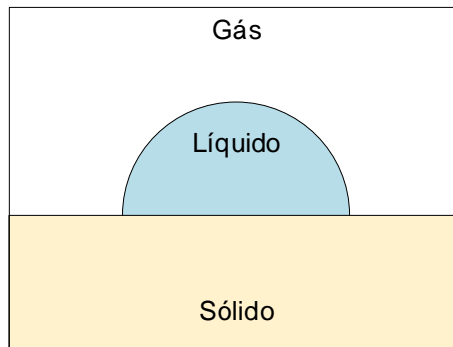


Figura 2.1 – Gota de água sobre uma placa sólida.

Aplicando a equação de Young ao sistema de três fases ilustrado na Figura 2.1, é possível compreender quais os mecanismos que podem aumentar a molhabilidade de uma partícula sólida. Ilustrada na (Equação 2.1), a equação de Young relaciona as tensões superficiais, γ , do contacto entre superfícies e o ângulo de contacto (Θ), ângulo produzido pela reta tangente à gota que tem início na placa sólida, numa das extremidades da gota. [24] [25]

$$\frac{\gamma^{SG} - \gamma^{SL}}{\gamma^{LG}} = \cos \theta \quad (\text{Equação 2.1})$$

Através da (Equação 2.1, é possível verificar que, quanto maior for o ângulo de contacto Θ , menos contacto existe entre a gota e a placa sólida. Por outro lado, quanto menor o ângulo de contacto Θ , maior a tendência para a gota se estender ao longo da placa. Estes dois casos encontram-se ilustrados na Figura 2.2 A e B, respetivamente. Por outras palavras, é desejável que se diminua o ângulo de contacto, promovendo uma maior molhabilidade da substância ativa por um fluido. [24]

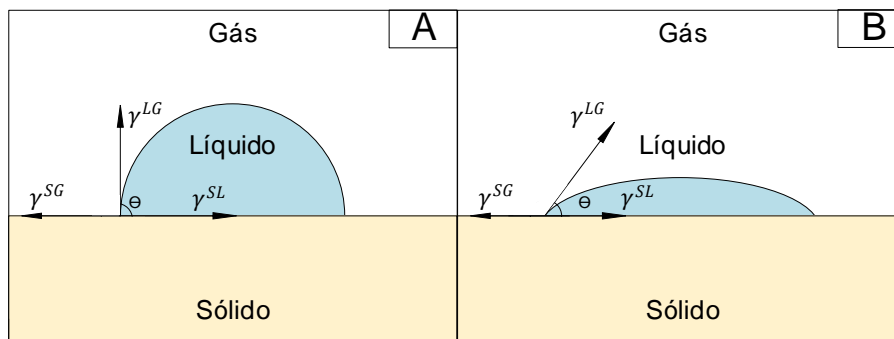


Figura 2.2 – Exemplos de ângulos de contacto. A – Ângulo de contacto de aproximadamente 90°. B- Ângulo de contacto inferior a 90°.

Na indústria química, para reduzir o ângulo de contacto Θ , recorre-se frequentemente à adição de surfactantes que aumentem a molhabilidade da superfície sólida. Através da adsorção de partículas de surfactante na superfície Líquido-Gás da água e adsorção de partículas de surfactante na superfície Sólido-Líquido e Sólido-Gás da superfície sólida, é possível transformar um sistema com baixa molhabilidade num sistema de moderada ou, até mesmo, elevada molhabilidade. Estes surfactantes promovem assim a substituição da camada de ar por uma camada de fluido, garantindo que o fluido envolve todas as partículas de substância ativa. [24]

2.1.3. Agente Dispersante

Há ainda que ter em conta que uma parte das superfícies da substância ativa se encontram em contacto com outras partículas de substância ativa, aquando a adição destas ao fluido. Estes conjuntos de partículas, quando formados por partículas presas entre si devido às irregularidades das suas formas, são normalmente denominados de aglomerados. [26]

Para que se molhe a totalidade da área de superfície das partículas, é necessário que se separem quaisquer aglomerados de partículas. Uma forma de promover a separação de aglomerados na indústria química, passa pela adição de surfactantes com efeito de dispersante, que permitem que se dispersem as partículas, ao mesmo tempo que diminui a tendência de as partículas voltarem a aglomerar. O efeito de um agente dispersante encontra-se ilustrado na Figura 2.3.

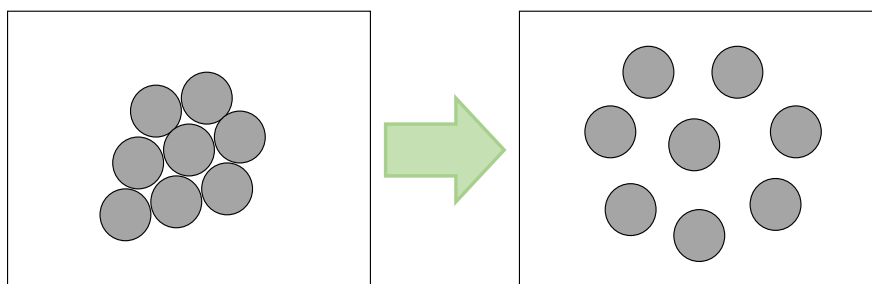


Figura 2.3 – Efeito de agente dispersante num grupo de partículas.

2.1.4. Anticongelante

Dependendo do local e estação de aplicação, as temperaturas a que uma suspensão concentrada está sujeita podem variar consideravelmente. Sendo necessário que a SC se

mantenha na forma de fluido para a sua correta aplicação, são tomadas precauções em relação às baixas temperaturas a que a SC possa ser armazenada e utilizada.

Estas precauções passam pela adição de compostos que diminuam a temperatura de solidificação da mistura, geralmente chamados de anticongelantes, de modo a que a SC tolere temperaturas abaixo dos 0°C.

2.1.5. Antiespumante

Durante o processo de produção de suspensões concentradas, e sua aplicação em culturas, o aparecimento de espumas é indesejável. No processo de produção, as espumas podem levar a perdas de energia, dificuldades na dispersão e molhabilidade de substância ativa e erros no controlo de qualidade do produto. Na aplicação, o aparecimento de espuma devido à agitação da SC, pode levar a que o produto não seja aplicado uniformemente no campo de cultivo, e a um desgaste dos equipamentos devido à irregularidade de fluido a atravessar as tubagens. [27]

Por estas razões, é prática comum incluir na composição da SC uma quantidade de antiespumante, um composto (geralmente à base de sílica) que evita a formação de espumas.

2.1.6. Espessante

Após a produção de uma SC, é necessário garantir que as suas características se mantêm estáveis ao longo do tempo. Um período de 2 anos é o tempo mínimo no qual se garante que uma SC, produzida na Ascenza, mantém a sua eficácia e propriedades físico-químicas. Isto permite que o utilizador possa armazenar a SC durante este período sem correr risco que o produto perder eficácia quando aplicado sobre a cultura.

Como tal, é importante que as partículas sólidas de substância ativa permaneçam suspensas no fluido, de modo a garantir a sua homogeneidade e evitando perda de eficácia ou entupimentos de equipamentos de aplicação sobre a cultura. Para isso, é necessário garantir que não ocorre a sedimentação da substância ativa.

Sedimentação

Para descrever o fenómeno de sedimentação, recorre-se à lei de Stokes. George Gabriel Stokes desenvolveu a (Equação 2.2), que permite calcular a força que a viscosidade de um fluido exerce sobre uma partícula que atravesse o fluido.

$$F_d = 6\pi\mu r v \quad (\text{Equação 2.2})$$

Esta força de fricção parte do princípio de que: o fluido se encontra em regime laminar; quaisquer partículas não interferem entre si; as partículas são esféricas; e o material é perfeitamente homogéneo. [24]

A (Equação 2.3) descreve a força resultante do efeito da gravidade na partícula:

$$F_g = \frac{4}{3}(\rho_p - \rho_f)r^3 g \pi \quad (\text{Equação 2.3})$$

Quando imersa num fluido, esta partícula está sujeita a duas forças: força gravítica e impulsão. Tendo a mesma direção e sentidos opostos, e após atingir um equilíbrio entre as duas forças, resulta desta diferença de forças uma velocidade limite que a partícula pode atingir, ao atravessar o fluido.

Por outras palavras, igualando F_d a F_g , resulta então a (Equação 2.4), que permite calcular a velocidade terminal no fluido:

$$v = \frac{2(\rho_p - \rho_f)}{9\mu} r^2 g \quad (\text{Equação 2.4})$$

Idealmente, a velocidade terminal deveria ser próxima de zero, de modo a manter a estabilidade da suspensão concentrada. [24]

Da equação, é possível verificar quais e como os fatores afetam a sedimentação das partículas. O raio de partícula, r , estando ao quadrado, relaciona-se fortemente com a velocidade de sedimentação. Isto implica que, um aumento no tamanho das partículas de substância ativa, pode levar à sua sedimentação.

Existem dois mecanismos pelos quais pode ocorrer um aumento no tamanho das partículas de substância ativa: formação de aglomerados e formação de agregados. [28]

Agregação

Ao contrário de um aglomerado, define-se um agregado como um conjunto de partículas que possuem interligações moleculares fortes o suficiente para não serem quebradas através de agitação manual. [26]

A formação de aglomerados e agregados deve-se maioritariamente a forças intermoleculares, designadas de forças de Van der Waals.

Forças de Van der Waals

Forças de Van der Waals é o termo geralmente atribuído a forças intermoleculares. Existem três tipos de forças a considerar: forças de dispersão de London, forças dipolo-dipolo (ou força de Keesom) e forças dipolo permanente-dipolo induzido (Força de Debye).

Numa partícula apolar, existe a probabilidade de, num instante no tempo, os eletrões de uma molécula se encontrarem concentrados num pequeno espaço em torno da molécula. Devido a esta concentração de eletrões, geram-se dois polos na molécula: um negativo, onde se concentram os eletrões, e outro positivo, na zona com menor concentração de eletrões.

Neste instante no tempo, a molécula que inicialmente era apolar, possui uma polaridade. O polo positivo da molécula pode por sua vez atrair os eletrões de outra molécula na sua proximidade, induzindo polaridade na próxima molécula. Chama-se a este fenómeno Dispersão de London, e é responsável por ligações intermoleculares entre moléculas apolares. A Figura 2.4 apresenta um exemplo destas forças. [29] [30]

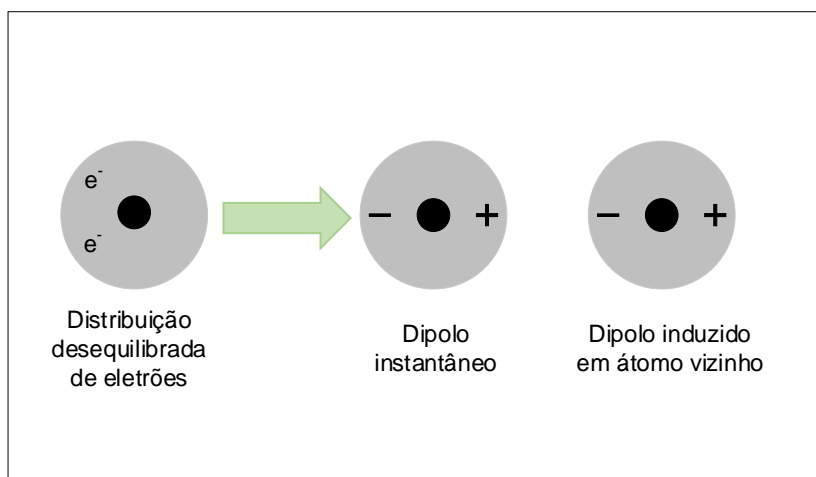


Figura 2.4 – Exemplo de forças de dispersão de London em átomos de hélio.

De mencionar que, quanto maior o número de eletrões em torno de uma molécula, maior a facilidade esta tem de se polarizar. Como tal, cada molécula vai possuir uma polaridade específica, aumentando com o seu tamanho.

No caso de moléculas polares, e.g. cloreto de hidrogénio, existe uma tendência natural das moléculas criarem ligações intermoleculares entre si, pois possuem polos constantes devido à sua estrutura. No caso do cloreto de hidrogénio, o átomo cloro vai possuir uma grande quantidade de eletrões, que se localizam numa extremidade da molécula, enquanto que o átomo de hidrogénio gera uma zona mais positiva. Quando diferentes moléculas de cloreto de hidrogénio se aproximam, pode gerar-se uma atração intermolecular entre o átomo de hidrogénio de uma molécula e o átomo de cloro de outra. Estas forças intermoleculares, conhecidas como forças dipolo-dipolo, encontram-se ilustradas na Figura 2.5. [29]

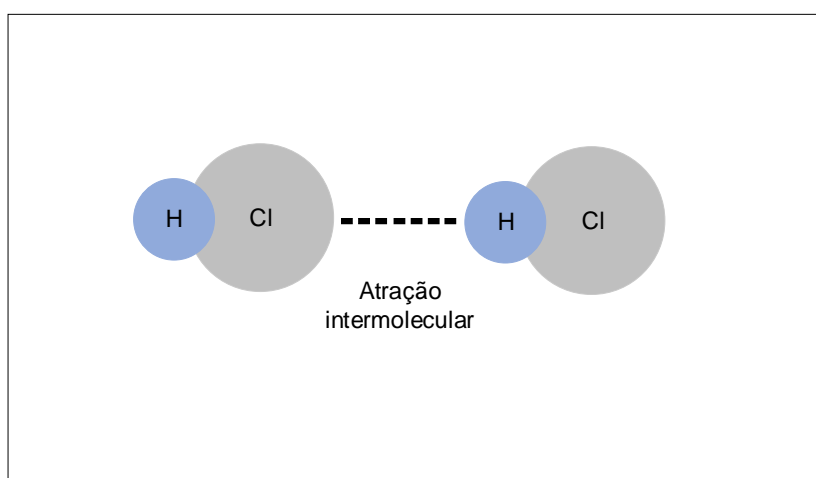


Figura 2.5 – Exemplo de forças dipolo-dipolo em moléculas de cloreto de hidrogénio.

Por fim, as forças dipolo permanente-dipolo induzido, são as forças intermoleculares verificadas quando uma molécula polar se aproxima de uma molécula apolar e gera um dipolo nesta, devido à densidade da nuvem elétrica da molécula polar. Exemplo apresentado na Figura 2.6. [29]

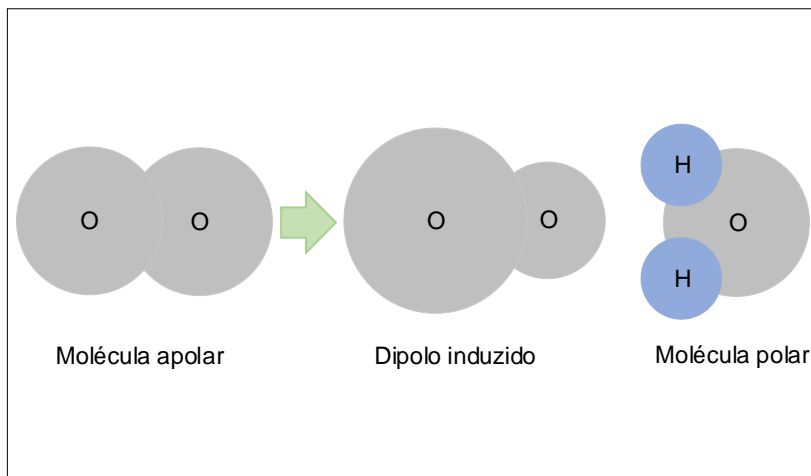


Figura 2.6 – Exemplo de forças dipolo permanente-dipolo induzido para moléculas de oxigênio e de água.

Amadurecimento de Ostwald

Além das forças de Van der Waals, que podem gerar aglomerados ou agregados, outro fenómeno que pode contribuir para a formação de agregados e consequente sedimentação de partículas é o crescimento de partículas, causado por exemplo, pelo amadurecimento de Ostwald. [24] [28]

Proposto por Wilhelm Ostwald, o fenómeno de amadurecimento de Ostwald descreve uma interação entre partículas dispersas num fluido, devido a diferenças de raio e solubilidade entre as partículas.

$$\frac{RT}{M} \ln \left(\frac{S_1}{S_2} \right) = \frac{2\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{Equação 2.5})$$

Na (Equação 2.5), R é a constante de gases perfeitos, T a temperatura absoluta, M a massa molecular das partículas de soluto, S_1 e S_2 as solubilidades das partículas de raio r_1 e r_2 , respetivamente, ρ a densidade, σ a energia de superfície específica.

Este fenómeno parte de dois princípios: primeiro, partículas de maiores dimensões tendem a ser termodinamicamente mais estáveis que partículas de menores dimensões;

segundo, partículas de menores dimensões têm maior solubilidade no fluido do que partículas de maiores dimensões. [24]

Como ilustrado na Figura 2.7, o amadurecimento de Ostwald leva a que um conjunto de partículas com diferentes dimensões tenha tendência a gerar partículas de maiores dimensões que as iniciais, ao longo do tempo.

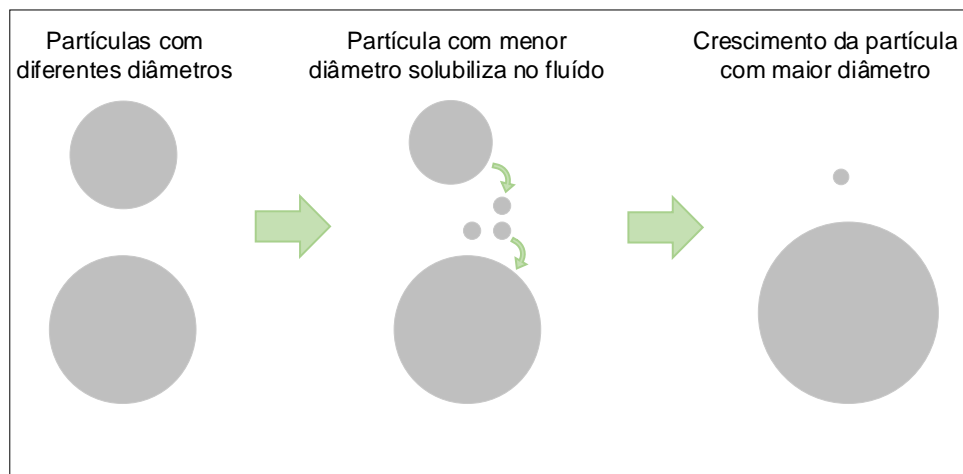


Figura 2.7 – Exemplo de amadurecimento de Ostwald.

Apesar de todos os fenômenos mencionados puderem contribuir para um aumento de tamanho das partículas sólidas num fluido, e conseqüentemente na sedimentação das partículas de maiores dimensões, é de salientar que os diferentes fenômenos têm diferentes forças intermoleculares e potencial de ocorrer.

Enquanto que as partículas têm sempre tendência para interagir entre si, existindo sempre probabilidade de ocorrer ligações intermoleculares através de forças Van der Waals, o mesmo não se pode dizer do amadurecimento de Ostwald, que apenas ocorre quando as partículas sólidas são algo solúveis. Por esta razão, a escolha da substância ativa a suspender num fluido depende imenso da sua solubilidade nesse fluido, reduzindo ao máximo a probabilidade de ocorrer amadurecimento de Ostwald. [24]

Na prática, para garantir que as SC's produzidas são estáveis no período de 2 anos, são utilizadas substâncias ativas com baixa solubilidade e são adicionados polímeros de elevado peso molecular, conhecidos como espessantes, que produzem uma solução viscoelástica. Esta viscoelasticidade gera uma viscosidade suficiente no produto final para evitar que ocorra sedimentação de partículas, promovendo a estabilidade final do produto ao longo do período desejado. [24]

Na Ascenza, as quantidades necessárias de cada um dos compostos mencionados, tal como a interação entre estes, são estudados na fase de desenvolvimento de fitofarmacêuticos, pelo Laboratório de Formulação. Também é estudada a estabilidade das

SC's criadas, de modo a garantir que os produtos produzidos se mantêm conformes ao longo do tempo de armazenamento.

2.2. Equipamento de produção

Além dos compostos mencionados anteriormente, é necessário fornecer energia cinética aos compostos, para promover a sua mistura e garantir que a substância ativa é dispersa no fluido.

Existem diversos equipamentos que podem ser utilizados para este fim, sendo normalmente divididos de acordo com a energia que é necessária fornecer à mistura. Destacam-se, em ordem crescente de energia fornecida à mistura, depósitos agitados, moinhos de bolas, moinhos de esferas, moinhos vibratórios, moinhos de pinos e dispersores de ultrassons. [27] [31]

Dos equipamentos mencionados, serão abordados em maior detalhe os depósitos agitados e os moinhos de esferas, sendo estes os equipamentos utilizados nas instalações da empresa Ascenza Agro.

2.2.1. Depósitos agitados

É comum recorrer-se a um depósito agitado para promover a separação de aglomerados e agregados. Através da agitação da mistura, é possível acelerar o processo de envolver a substância ativa pelo fluido, separar as partículas sólidas em unidades “individuais” e dispersar as partículas no fluido.

Para que a dispersão seja feita eficientemente, é necessário considerar o tipo de equipamento a utilizar, desde o formato do depósito e o tipo de agitadores utilizados, até à posição em que cada peça se encontra.

Depósito

A forma do depósito de agitação é essencial para que se possa dispersar as partículas.

Um ponto importante na escolha do depósito mais indicado para a dispersão de sólidos em fluidos, trata-se das dimensões do depósito. As dimensões incluem o diâmetro de impulsor, a distância da base do depósito até ao nível do líquido, a distância do nível

do líquido ao topo do depósito e o diâmetro do depósito. Uma abordagem inicial para estudo das dimensões ideais de depósito passa por utilizar o diâmetro de impulsor como medida para as restantes dimensões, como ilustrado na Figura 2.8. [27]

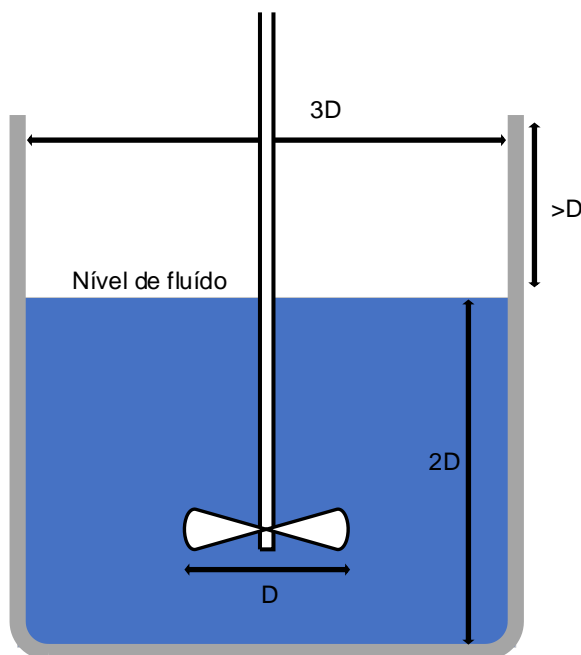


Figura 2.8 – Exemplo de dimensões de equipamento, para uma abordagem inicial de design.

No entanto, para cada tipo de processo e quantidade a produzir, é necessário estudar detalhadamente as dimensões de depósito e componentes.

Além das dimensões do depósito, o formato do depósito é também muito importante. Considerando um depósito retangular, durante a agitação no depósito, os cantos do depósito vão produzir ciclones onde não se verifica um regime turbulento, diminuindo a eficiência da dispersão. [27]

Por outro lado, caso se utilize um depósito cilíndrico, apesar de não possuir cantos, o fluido vai acabar por simplesmente acompanhar a corrente gerada pelo impulsor, criando zonas de baixa turbulência, principalmente junto da parede do depósito. [27]

Para solucionar este problema, recorre-se à instalação de defletores. Com a presença de defletores nas paredes dos depósitos, o fluido vai ter de contornar o obstáculo, gerando assim um regime turbulento ao longo de todo o depósito. [27]

Defletores

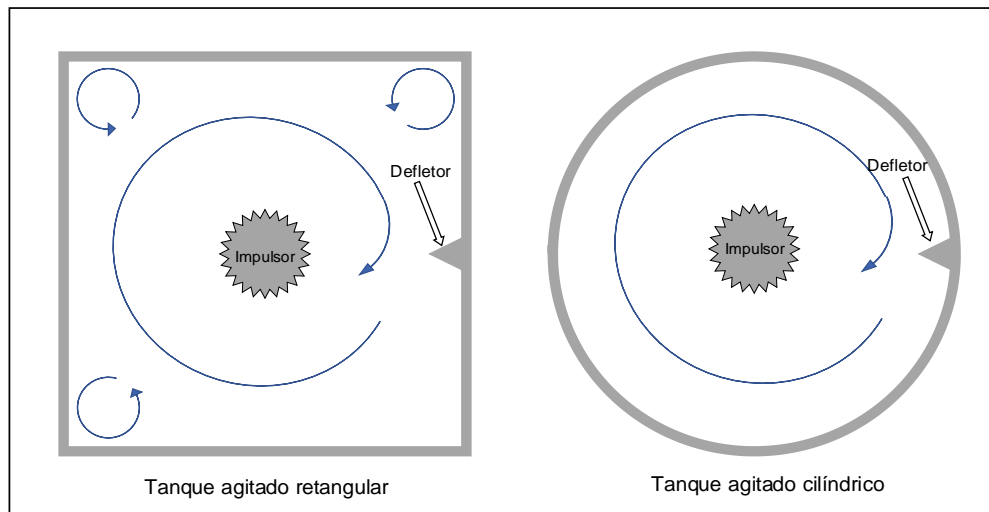


Figura 2.9 – Diferença de correntes entre tanque agitado retangular e cilíndrico com defletores.

No entanto, mesmo na presença de defletores, podem continuar a existir zonas de baixa turbulência. A Figura 2.9 ilustra a diferença entre os dois formatos de tanque mencionados. Como se pode verificar, apesar da presença de um defletor, o tanque agitado retangular continua a gerar ciclones nos cantos, onde existe uma baixa turbulência. Mesmo no caso do tanque agitado cilíndrico, uma grande parte do movimento de fluido é feito ao longo da parede. [27]

Isto leva a que seja necessário considerar a quantidade de defletores necessários para garantir um regime turbulento, favorável à dispersão de partículas no fluido.

O formato e dimensões dos defletores também é importante, existindo uma relação entre estes aspetos e parâmetros de fluido, como a sua viscosidade [27].

Como tal, a escolha da quantidade, formato e dimensões de defletores deve ser direcionado para o tipo de misturas que se pretendam agitar, levando à necessidade de estudo e compreensão do processo a que se destina.

Agitador

O tipo de lâmina de agitador utilizado é outro ponto crítico do equipamento de dispersão, variando na sua forma, diâmetro e até número. Algumas das lâminas utilizadas são impulsores de elevado cisalhamento do tipo Cowles (high shear impeller), e lâminas do tipo Dispermix Ystral. [27]

Este tipo de lâminas, ao mesmo tempo que promovem a agitação e dispersão de sólidos no fluido, evitam que demasiado fluido seja impulsionado contra as paredes do depósito no nível do fluido. Isto é vital, pois se houver demasiada turbulência no nível do líquido, podem formar-se vórtices de ar que, ao misturar com o fluido, diminuem a eficiência do processo e podem promover a produção de espumas. [27]

O diâmetro das lâminas do agitador tem de ser o mais indicado para o depósito utilizado, sob o risco de afetar a eficiência e tempo de dispersão.

2.2.2. Moinhos de esferas

A utilização de um moinho de esferas na produção de SC's tem duas grandes vantagens: primeiro, ao fragmentar as partículas sólidas, contribui efetivamente para uma diminuição do risco de sedimentação, devido à diminuição do raio das partículas sólidas de substância ativa; segundo, devido à menor dimensão das partículas sólidas e ao regime turbulento sentido no interior do moinho, promove-se uma maior dispersão da SC.

Segue uma menção e descrição dos componentes de um moinho de esferas.

Câmara cilíndrica

O moinho, podendo ser vertical ou horizontal, possui uma câmara cilíndrica, dentro da qual se promove a fragmentação das partículas sólidas. No interior da câmara encontram-se esferas de moagem, que por meio de rotação, se movimentam e chocam entre si. À medida que a SC atravessa a câmara do moinho de esferas, as partículas de substância ativa vão ser atingidas pelos impactos entre esferas de moagem, levando a que as partículas se fragmentem.

O dimensionamento de moinhos de esferas, apesar de complexo, não difere muito de moinho para moinho. Os moinhos de esferas, sendo dimensionados com proporções idênticas, devem produzir resultados aproximadamente iguais, independentemente da sua dimensão. Idealmente, a dimensão apenas afeta diretamente o output do moinho, com um moinho de maiores dimensões a ter um maior output de produto.

No entanto, estudos demonstram que esta idealidade não é sempre atingida, verificando-se que moinhos de maiores dimensões apresentam uma maior eficiência na fragmentação de partículas. [32]

Discos

Para que se dê a fragmentação de partículas no interior do moinho de esferas, é necessário induzir movimento nas esferas no interior da câmara. Para este fim, existem discos que vão girar no interior da câmara do moinho de esferas, induzindo movimento nas esferas de moagem e levando a que estas sofram impactos entre si.

Estes discos, ligados por um veio ao motor do moinho, podem ter diferentes formatos e materiais de construção, residindo a escolha destes aspetos no tipo de produto e de esferas a ser utilizados.

Motor

O motor do moinho de esferas vai definir a velocidade rotacional máxima dos discos do moinho, resultando em mais energia cinética de esferas de moagem e impactos úteis entre esferas de moagem, estando diretamente correlacionado com a eficiência de moagem.

A eficiência num processo de moagem é geralmente muito baixa. De facto, apenas uma pequena percentagem (entre 0.1 e 2%) da energia fornecida é considerada útil, isto é, utilizada para criar área de superfície. A restante energia é gasta na fricção entre esferas e equipamento, deformações elásticas, ou transitada na forma vibração e calor. Isto leva a que a moagem seja um processo com elevado custo inerente. [32]

Ao longo do tempo, foram efetuadas tentativas de descrever matematicamente o custo energético de uma moagem. Uma forma de estimar a energia gasta por um moinho, passa pela energia necessária para produzir área de superfície num material.

Enquanto que uma partícula de maior dimensão tem uma área de superfície específica, ao se fragmentar em partículas mais pequenas, as fissuras e novas faces criadas vão aumentar a área de superfície total. Foram propostas algumas leis empíricas para descrever este processo, das quais se destaca a lei de Rittinger, frequentemente utilizada para descrever a energia necessária em moagens finas, como é o caso das SC's. [32]

No entanto, devido à natureza aleatória do processo, é difícil prever as necessidades energéticas do processo, mesmo com o auxílio desta equação. Como tal, aceita-se a moagem via húmida como um encargo necessário na produção de SC's, e que, caso seja possível, deve ser otimizado o processo de modo a diminuir o custo da fase de moagem via húmida.

Esferas de moagem

As esferas utilizadas para fragmentar partículas sólidas podem variar na sua forma, diâmetro, custo, densidade aparente, rigidez, e até mesmo no seu potencial de contaminação (por desgaste). A escolha de esferas de moagem deve ter em conta como estas vão interagir com as características do sólido a fragmentar, neste caso, substância ativa. [33]

A escolha de esferas de moagem está também ligada às características das partículas sólidas a fragmentar.

2.3. Características de partículas sólidas

Algumas das características de partículas sólidas, neste caso substâncias ativas, que afetam diretamente a fase de moagem via húmida, são a forma, a regularidade de forma, o diâmetro, a rigidez e a distribuição de tamanho de partículas.

Segue-se uma descrição de algumas destas características, incluindo como estas afetam o processo ou são quantificadas.

Forma

A forma de uma partícula está diretamente ligada à facilidade em fragmentá-la. Uma partícula com uma forma irregular tem maior probabilidade de permanecer entre duas esferas de moagem, levando à fragmentação da partícula no momento de impacto, quando comparado a uma partícula perfeitamente esférica, que tem maior tendência a deslizar ao longo da face das esferas e, como tal, tem uma menor probabilidade de receber um impacto que a fragmente. [34]

A forma mais simples que uma partícula pode tomar é a de uma esfera. Uma esfera é perfeitamente uniforme, independentemente do ângulo em que se observe. Por essa razão, é frequente comparar uma partícula com uma esfera, de forma a simplificar qualquer modelo matemático que faça uso da forma de uma partícula. [32]

O método mais frequente de realizar esta simplificação passa pela comparação de uma partícula com uma esfera de *tamanho equivalente*. Um tamanho equivalente refere-se a uma propriedade que seja idêntica entre uma partícula e uma esfera, mesmo que outras propriedades entre partícula e esfera sejam diferentes [32]. Exemplo destas propriedades são:

- Uma esfera com o mesmo volume que uma partícula.
- Uma esfera com a mesma área de superfície que uma partícula
- Uma esfera com a mesma área de superfície por unidade de volume que uma partícula.
- Uma esfera com a mesma área que uma partícula, quando esta é projetada num plano perpendicular à sua direção de movimento.
- Uma esfera com a mesma área projetada que uma partícula, quando vista de cima, quando disposta numa posição de máxima estabilidade, sendo exemplo uma lamela de microscópio.
- Uma esfera que atravesse a mesma abertura quadrada que uma partícula, como por exemplo uma malha ou mesh.
- Uma esfera com a mesma velocidade terminal que uma partícula, num fluido específico.

Regularidade de forma

A regularidade de forma refere-se ao quanto as partículas de uma amostra diferem entre si na sua forma. Um conjunto de partículas com forma regular não diferem muito entre si e permitem uma boa aproximação a um tamanho equivalente de esfera. Todavia, se as partículas diferirem consideravelmente entre si, a aproximação a um tamanho equivalente de esfera poderá ser menos eficiente, podendo não representar fielmente a realidade. [32]

Para contornar esta dificuldade, é essencial que a escolha da propriedade de esfera equivalente seja a mais adequada, isto é, que se apresente como melhor representativa das partículas comparadas. [32]

Diâmetro de partícula

O diâmetro de partícula, também relacionado com a sua forma, descreve a distância entre duas extremidades de uma partícula. O caso mais simples remonta novamente a uma forma esférica, onde existe apenas uma distância, o diâmetro, para descrever todos os ângulos da partícula. Considerando o exemplo de um cilindro, existe o diâmetro de base/topo, mas também uma altura, que define a distância entre a base e o topo.

Com um aumento na irregularidade das partículas, também o número de medidas de distância vai aumentar, dificultando uma descrição detalhada da partícula. Mais uma vez, a forma mais simples de abordar esta dificuldade passa pela escolha duma propriedade de esfera de tamanho equivalente adequada, diminuindo assim a diferença entre os resultados matemáticos e a realidade da amostra. [32]

Rigidez

A rigidez de partícula refere-se à dificuldade em quebrar uma partícula em novas partículas mais pequenas. Esta rigidez está diretamente relacionada com a estrutura da partícula, isto é, a forma como os átomos de composto se ligam entre si, gerando estruturas moleculares mais longas.

Se as ligações entre moléculas forem fracas, será necessário fornecer menos energia para as quebrar, apresentando uma menor rigidez. Por outro lado, se as ligações entre moléculas forem fortes, requerem maior energia para quebrar as ligações, resultando numa maior rigidez.

É necessário mencionar que a estrutura de uma partícula não é perfeita. De facto, quanto maior a dimensão de uma partícula, maior a probabilidade de existirem falhas, ou fraturas, na sua estrutura molecular. Estas podem ser causadas por impurezas, por uma falha na estrutura molecular do material, ou pela sua história (isto é, os impactos que a partícula sofreu previamente à sua fragmentação durante a moagem via húmida). Na presença de falhas ou fraturas, é mais fácil que ocorra uma fragmentação ao longo destas, quando comparado com a fragmentação de uma partícula com uma estrutura perfeitamente uniforme. Por esta razão, quanto menor o diâmetro de partícula, maior a energia cinética necessária para causar fragmentação. [32]

Distribuição do tamanho de partículas

Embora a análise a uma partícula individual possa ter um tamanho equivalente de esfera, devido à possível irregularidade de forma das partículas, não é possível garantir

que seja esse o tamanho equivalente para a totalidade de conjunto de partículas. Quando se trata de um conjunto de partículas, como é o caso de um pó de substância ativa, as partículas vão diferir entre si em tamanho, forma e outros aspetos estruturais. Isto leva a que, dentro de um conjunto de partículas, existam partículas mais ou menos propícias à fragmentação, dependendo da sua forma, diâmetro e rigidez.

Para quantificar esta diferença de tamanhos entre partículas, é considerada uma distribuição de tamanho de partículas. [32]

Existem vários métodos através dos quais se pode determinar a distribuição de tamanho de partículas de uma amostra, recorrendo, por exemplo, a peneiração, a sedimentação, a permeabilidade, análise microscópica, ou análise a laser. [32]

Dadas as diferenças de forma e tamanho das partículas, qualquer um destes métodos vai revelar um conjunto de diferentes tamanhos de partículas. Uma forma de representar estes diferentes tamanhos, é através de uma curva de fração mássica cumulativa, na qual a proporção de partículas (x) com dimensões mais pequenas que um diâmetro (d) é representado em ordem de ao diâmetro (d). Pode-se verificar um exemplo desta curva na Figura 2.10. [32]

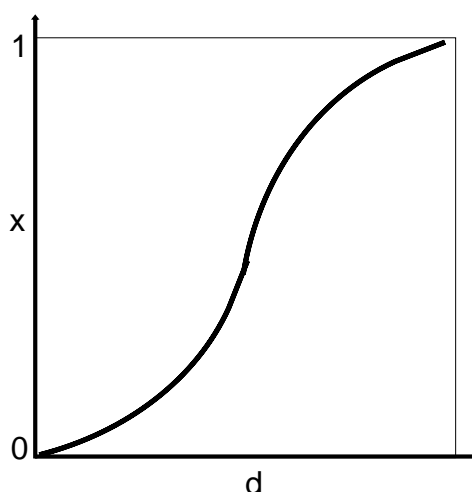


Figura 2.10 – Exemplo de curva de fração mássica cumulativa.

Outra forma de representar os diferentes tamanhos de partícula, é através de uma curva de frequência de tamanhos de partículas. Nesta curva, o declive da curva de fração mássica cumulativa (dx/dd) é traçado graficamente em relação ao tamanho de partícula (d), originando um gráfico que retrata a frequência com que se verificam partículas para cada diâmetro (d). Verifica-se no exemplo dado na Figura 2.11 que existe um pico na curva, que indica o diâmetro mais frequentemente verificado na amostra analisada. [32]

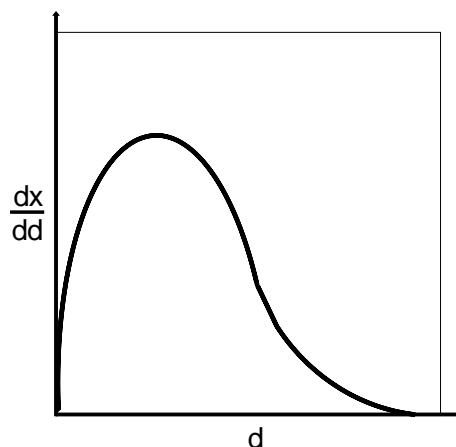


Figura 2.11 – Exemplo de frequência de tamanho de partículas.

É frequente descrever o tamanho de partículas através de valores D. Estes valores indicam a percentagem de partículas que se encontra abaixo de um diâmetro. Por exemplo, um D95, para um diâmetro de esfera equivalente, refere-se ao diâmetro para o qual 95% das partículas são menores que uma esfera equivalente. Se esse tamanho for 9 μm , então 95% das partículas na amostra analisada possuem um tamanho inferior a uma esfera de tamanho equivalente de diâmetro 9 μm .

No caso suspensões concentradas, o valor D95 é particularmente importante, pois é necessário que, após uma moagem, a maioria das partículas (95%) possuam um diâmetro menor que um valor previamente estudado, de modo a garantir a conformidade e uniformidade da SC produzida.

3. Processo e parâmetros

Apesar da forma generalizada como foi mencionado o processo e equipamentos de produção de SC, a realidade fabril pode ser mais complexa. Consoante o SC que se pretende produzir, pode ser necessário fazer alterações ao processo, adicionando ou removendo passos.

Exploram-se posteriormente três exemplos de processos de produção de SC: Cuprital, Mesotriona e Pendimetalina. A escolha das SC Mesotriona e Pendimetalina deve-se ao potencial de otimização do processo. Já a SC Cuprital foi escolhida como exemplo de uma otimização bem-sucedida, servindo como base para a análise realizada.

Também se incluem, em seguida, os layouts da fábrica de herbicidas e inseticidas, para auxiliar a compreensão da realização do processo em ambiente fabril.

Figura 3.1 – Layout da secção Herbicidas Formulação Líquidos da fábrica de herbicidas. DA – Depósito de acabamento. DF – Depósito de formulação. DM – Moinho de esferas. DP – Agitador tipo Dispermix.

Figura 3.2 – Layout da secção Inseticidas Formulação Líquidos, da fábrica de Inseticidas. DA – Depósito de acabamento. DF – Depósito de formulação. DM – Moinho de esferas. DL – Depósito Pulmão.

3.1. Processo SC mesotriona

A Tabela 3.1 indica as percentagens de compostos necessários para a produção da SC Mesotriona, com uma margem de 5% para cada composto.

Tabela 3.1 – Composição da suspensão concentrada Mesotriona.

| Composto | Quantidade | Unidade |
|---------------------|------------|---------|
| Substância ativa | | kg |
| Agente molhante | | kg |
| Agente de dispersão | | kg |
| Anticongelante | | kg |
| Antiespumante | | kg |
| modificador de pH | | kg |
| Espessante | | kg |
| Água | | L |
| Total | | L |

Para compreender o processo de produção da SC Mesotriona, a Figura 3.3 representa o diagrama de processo desta.

Figura 3.3 – Diagrama do processo SC Mesotriona.

Expandindo sobre a descrição da Figura 3.3, há que mencionar:

1. **Moagem** – Antes de se efetuar a dispersão de substância ativa, esta é moída na secção **HFS**, por um moinho do tipo . Após moagem, a substância ativa é transportada para a secção **HFL**, para continuar o restante processo.

Dispersão – A adição e dispersão de compostos é feita, tipicamente, no depósito de formulação 1 e 2 da fábrica de herbicidas, representados por **DF1** e **DF2** na Figura 3.1, respetivamente.

Moagem via húmida – A moagem via húmida é efetuada num moinho de esferas, tipicamente, no moinho 1 ou 2 da fábrica de herbicidas, representados por **DM1** ou **DM2** na Figura 3.1.

4. **Acabamento** – Finda a moagem via húmida, é enviada uma amostra do produto para análise no Laboratório de Controlo da Qualidade (LCQ). Caso as análises ao produto apresentem resultados dentro do intervalo de valores aceitáveis, o produto segue para estabilização. Neste caso, é adicionado o composto espessante ao produto, e promove-se agitação durante aproximadamente 30 minutos. Caso os resultados não se encontrem dentro do intervalo, o produto segue para uma segunda moagem, seguido de nova amostra para o LCQ, até que o produto possa ser estabilizado.
5. **Armazenamento** – Assim que o produto se encontra estabilizado pela adição da solução espessante, é enviada nova amostra para o LCQ. Se todas as propriedades analisadas se encontrarem dentro dos intervalos estipulados, o produto é armazenado em depósitos de armazenamento . Caso contrário, o LCQ propõe correções ao produto, através da adição de compostos ou agitação do lote de SC.

3.2. Processo SC Pendimetalina

A Tabela 3.2 indica as percentagens de compostos necessários para a produção da SC Pendimetalina, com uma margem de 5% para cada composto.

Tabela 3.2 – Composição da suspensão concentrada Pendimetalina.

| Composto | Quantidade | Unidade |
|---------------------|------------|---------|
| Substância ativa | | kg |
| Agente molhante | | kg |
| Agente de dispersão | | kg |
| Anticongelante | | kg |
| Antiespumante | | kg |
| Espessante | | kg |
| Água | | L |
| Total | | L |

Para compreender o processo de produção de Pendimetalina, e como este difere do processo geral de SC's, a Figura 3.4 representa o diagrama de processo.

Figura 3.4 – Diagrama do processo SC Pendimetalina.

Expandindo sobre a descrição da Figura 3.4, há que mencionar:

Dispersão – A adição de compostos é feita, tipicamente, ao *dispermix* 2 ou 3, representados por **DP2** e **DP3** na Figura 3.1, respetivamente.

2. **Reciclo** – Visto que os depósitos **DP2** e **DP3** não possuem
, e que a agitação é feita por apenas um
, recorre-se a um
para promover uma melhor dispersão da substância ativa. Após
atravessar o
, o produto é reciclado de volta ao depósito. Este
reciclo é iniciado antes da moagem, e mantém-se ao longo da primeira moagem,
até não haver produto no depósito.

Moagem via húmida (1ª) – A primeira moagem via húmida é efetuada num moinho de esferas, tipicamente, o moinho representado por **DM4** na Figura 3.1.

4. **Agitação** – Após a primeira moagem via húmida, o produto termina num depósito pulmão, constantemente agitado.

A presença de um depósito pulmão permite que se mantenha um volume de produto sempre pronto para segunda moagem, diminuindo a frequência com que se liga e desliga o moinho de segunda moagem. Como resultado, favorece poupanças energéticas e menos desgaste ao equipamento.

Moagem via húmida (2ª) – A segunda moagem via húmida é efetuada num moinho de esferas, tipicamente, o moinho representado por **DM5** na Figura 3.1.

6. **Depósito de Acabamento** – Finda a segunda moagem, é enviada uma amostra do produto para análise no LCQ. Caso os resultados obtidos sejam de acordo com o estipulado, é adicionado o composto espessante e promove-se agitação durante aproximadamente 30 minutos.

Armazenamento – Finda a agitação, é enviada nova amostra para o LCQ. Se os resultados obtidos forem de acordo com as margens estipuladas, o produto é armazenado em depósitos de armazenamento

3.3. Processo SC Cuprital

A Tabela 3.3 indica as percentagens de compostos necessários para a produção da SC Cuprital, com uma margem de 5% para cada composto.

Tabela 3.3 – Composição da suspensão concentrada Cuprital.

| Composto | Quantidade | Unidade |
|---------------------|------------|---------|
| Substância ativa | | kg |
| Agente molhante | | kg |
| Agente de dispersão | | kg |
| Anticongelante | | kg |
| Antiespumante | | kg |
| Espessante | | kg |
| Água | | L |
| Total | | L |

Para compreender o processo de produção da SC Cuprital, e como este difere do processo geral de SC's, a Figura 3.5 representa o diagrama de processo.

Figura 3.5 – Diagrama do processo SC Cuprital.

Expandindo sobre os passos na descrição da Figura 3.5, há que mencionar:

Dispersão – A alimentação e agitação dos compostos é tipicamente feita ao depósito de formulação 2 da fábrica de inseticidas, representado na Figura 3.2 como **DF2**.

2. **Dispersão** – Após a alimentação e agitação de compostos no **DF2**, a carga é transferida para o depósito de formulação 3 da fábrica de inseticidas (**DF3** na Figura 3.2). Este depósito, com características idênticas ao **DF2**, serve dois propósitos: promover uma melhor dispersão da substância ativa, e atuar como depósito pulmão entre a primeira dispersão e o primeiro moinho de esferas.

Moagem via húmida (1ª) – Segue-se a primeira moagem via húmida, tipicamente no moinho de esferas 1 da fábrica de inseticidas (**DM1** na Figura 3.2).

4. **Depósito Pulmão** – Após a primeira moagem via húmida, o produto passa para um depósito de pulmão não agitado, . Este depósito de formulação é representado como **DP1** na Figura 3.2.

Moagem via húmida (2ª) – A segunda moagem é feita, tipicamente, no moinho de esferas 2 da fábrica de herbicidas (**DM2** na Figura 3.2).

6. **Estabilização** – Finda a segunda moagem, é enviada uma amostra do produto para análise no laboratório de controlo e qualidade. Caso os resultados obtidos sejam de acordo com o estipulado, é adicionado a solução espessante e promove-se agitação durante aproximadamente 30 minutos.

7. **Armazenamento** – Terminada a adição de espessante e agitação do produto, é enviada nova amostra para o LCQ. Se os resultados obtidos forem de acordo com

as margens estipuladas, o produto é armazenado em depósitos de armazenamento,

3.4. Análises de controlo da qualidade

Uma fase importante do processo de produção de SC's é o controlo da qualidade do produto. Este controlo é realizado através da análise de propriedades físicas de amostras representativas dos lotes produzidos, enviadas para o laboratório de controlo da qualidade (LCQ). Estas amostras podem ser de matéria prima, da fase de dispersão, da fase de moagem ou da fase de estabilização.

Estas análises permitem compreender se os produtos se encontram dentro de um intervalo de valores aceitáveis, previamente estabelecidos. Os intervalos aceitáveis de controlo da qualidade para os processos de produção de mesotriona, pendimetalina e cuprital encontram-se na Tabela 3.4, Tabela 3.5 e Tabela 3.6, respetivamente.

Tabela 3.4 – Intervalos aceites de propriedades físicas de mesotriona.

| Propriedades Físicas | Intervalo Aceite | |
|---|------------------|--------|
| | Mínimo | Máximo |
| Substância Ativa (g/L) | | |
| Teor em suspensão (%) | | |
| Estabilidade de dispersão (%) | | |
| Distribuição Granulométrica (μm) | | |
| Volume de espumas (mL) | | |
| Viscosidade (cP) | | |
| pH (direto) | | |
| Partículas > 45 μm (%) | | |

Tabela 3.5 – Intervalos aceites de propriedades físicas de pendimetalina.

| Propriedades Físicas | Intervalo Aceite | |
|---|------------------|--------|
| | Mínimo | Máximo |
| Substância Ativa (g/L) | | |
| Teor em suspensão (%) | | |
| Estabilidade de dispersão (%) | | |
| Distribuição Granulométrica (μm) | | |
| Volume de espumas (mL) | | |
| Viscosidade (cP) | | |
| pH (direto) | | |
| Partículas > 45 μm (%) | | |

Tabela 3.6 – Intervalos aceites de propriedades físicas de Cuprital.

| Propriedades Físicas | Intervalo Aceite | |
|---|------------------|--------|
| | Mínimo | Máximo |
| Substância Ativa (g/L) | | |
| Teor em suspensão (%) | | |
| Estabilidade de dispersão (%) | | |
| Distribuição Granulométrica (μm) | | |
| Volume de espumas (mL) | | |
| Viscosidade (cP) | | |
| pH (direto) | | |
| Partículas > 45 μm (%) | | |

Caso todas as propriedades físicas dos lotes se encontrem dentro do intervalo aceite, o produto é considerado conforme e pode ser armazenado, embalado e comercializado. Caso contrário, é necessário tomar medidas corretivas para alterar as propriedades físicas até se encontrarem no intervalo aceite.

Segue uma breve descrição dos métodos utilizados para efetuar estas análises.

3.4.1. Densidade

Um balão volumétrico de 50 mL é pesado, enquanto vazio. De seguida, é adicionada uma quantidade de suspensão concentrada e o volume restante aferido com solução anti-espumante (lentamente e por partes, para garantir que não permanecem bolhas de ar no balão), até aos 50 mL. O balão é novamente pesado, sendo possível calcular a densidade da SC a partir dos dois resultados de massa.

Procedimento seguido em conformidade com o método CIPAC MT 3.3.2 – Density bottle method. [35]

3.4.2. Dispersão

Diluição de uma amostra de SC em água dura D (uma preparação de água que simula água utilizada em campo de cultivo) numa proveta de 250 mL. A proveta é agitada durante 1 minuto, ficando posteriormente em repouso durante 1 minuto. Findo o tempo, retiram-se

aproximadamente nove décimos da mistura por sucção vácuo, e o restante décimo é transferido para uma cápsula cerâmica. Esta cápsula é levada a um banho a 100°C, até à evaporação da água presente. No final é efetuada a pesagem da cápsula (que foi pesada anteriormente, vazia) e calculado a estabilidade de dispersão com base nos valores de massa obtidos.

Procedimento seguido em conformidade com o método CIPAC MT 160 – Spontaneity of dispersion of suspension concentrates. [35]

3.4.3. Espumas

É diluída uma quantidade de amostra de SC em 100 mL de água numa proveta, seguido de trinta rotações da proveta (rodar a proveta 180° e de volta aos 0°, trinta vezes). A proveta é deixada em repouso durante 1 minuto, sendo em seguida efetuada uma medição à espuma resultante. Este resultado permite calcular o volume de espumas.

Procedimento seguido em conformidade com o método CIPAC MT 47.2 – Persistent foaming. [35]

3.4.4. Granulometria via húmida

Efetua-se a dispersão de uma quantidade de amostra de SC em água e transfere-se esta mistura para um crivo de 45 µm. A amostra no crivo é lavada com água corrente durante 5 minutos, com o auxílio de um chuveiro, sendo posteriormente arrastadas para uma cápsula quaisquer partículas que permaneçam no crivo. A cápsula, que foi pesada anteriormente, é levada a secar e pesada novamente, permitindo o cálculo de percentagem de partículas acima de 45 µm com base na diferença de pesos.

Procedimento seguido em conformidade com o método CIPAC MT 59.3 – Wet sieve test. [36]

3.4.5. Laser

Prepara-se uma mistura de suspensão concentrada, água destilada e agente antiespumante. Esta mistura é agitada e são pipetadas algumas gotas desta mistura para a entrada do aparelho Malvern Mastersizer 2000. Seguindo as instruções do software do

aparelho, é adicionada mais mistura (para concentrar) ou água destilada (para diluir), até que a concentração de partículas no aparelho se encontre na margem ideal (delineada entre 12 e 16, no software). Quando a concentração de partículas no interior do aparelho se encontra na margem ideal, inicia-se a análise de granulometria através do software.

O aparelho gera um laser que atravessa a mistura numa célula do equipamento. A difração de luz devido às partículas sólidas é medida, e através do modelo ótico apropriado, gera uma distribuição tamanho de partículas, sendo a distribuição, o gráfico representativo e o respetivo valor D95 apresentados no Software.

Procedimento seguido em conformidade com o método CIPAC MT 187 – Particle size analysis by laser diffraction. [36]

Exemplo de uma folha de resultados de granulometria de análise laser no Anexo A – Exemplo de resultados de análise Laser..

3.4.6. pH

A medição de pH é feita através de um medidor de pH e um eletrodo de vidro.

Procedimento seguido em conformidade com o método CIPAC MT 75 – Determination of pH values. [35]

3.4.7. Substância ativa

A medição do teor de substância ativa é feita através de uma cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

3.4.8. Suspensão

É efetuada uma diluição de uma quantidade de amostra de SC em água dura D, numa proveta de 250 mL. Sem agitar, dá-se uma única volta à proveta (rodar proveta 180° e rodar de volta à posição inicial, 0°), e submete-se a proveta a um banho a 30°C, durante 5 minutos. Findos os 5 minutos, 90% da solução é removida por sucção vácuo e os restantes 10% transferidos para uma cápsula cerâmica, pesada previamente. Esta cápsula é levada a um banho a 100°C até à evaporação da água. No final é efetuada a pesagem da cápsula e calculado o teor de suspensão através dos resultados de massa obtidos.

Procedimento seguido em conformidade com o método CIPAC MT 161 – Suspending of aqueous suspension concentrates. [37]

3.4.9. Viscosidade

Uma quantidade de amostra de SC é adicionada a um copo. Através de um viscosímetro rotacional, são medidas as viscosidades aparentes da amostra. Este procedimento requer uma temperatura constante, sendo a amostra mantida num banho durante o procedimento.

Procedimento seguido em conformidade com o método CIPAC MT 192 – Viscosity of liquids by rotational viscometry. [35]

3.5. Parâmetros Identificados

Conhecendo melhor os processos de produção de SC, houve uma busca dos parâmetros que os podem afetar. Estes parâmetros foram organizados em categorias, para melhor compreensão de onde se enquadram no processo, e estas categorias divididas para diferentes equipamentos ou passos de processo.

A Tabela 3.7 contém os parâmetros identificados que podem afetar uma SC em depósitos agitados.

Podem existir mais parâmetros, dependendo do depósito ou SC considerados. Apresenta-se o exemplo da SC Cuprital no DF2 de inseticidas, onde se recorre ao comprimido, injetado na base do depósito, para ajudar a dispersão dos compostos. Neste caso específico, verificam-se dois parâmetros:

. Visto que este parâmetro apenas se aplica ao caso da SC Cuprital, não foi incluído na Tabela 3.7.

Visto que o passo de estabilização das SC's também ocorre num depósito agitado, os parâmetros deste passo são iguais aos da Tabela 3.7, com a adição do parâmetro Tipo de espessante, visto que diferentes compostos espessantes podem ter diferentes efeitos na SC.

Tabela 3.7 – Parâmetros que podem afetar SC's em depósitos agitados. [38]

| Categoria | Parâmetros |
|------------------|-----------------------------------|
| Depósito | Volume |
| | Formato |
| Agitação | Tipo de agitadores |
| | Número de agitadores |
| | Posição de agitadores |
| | Diâmetro de agitadores |
| Condições | Temperatura |
| | Pressão |
| | Volume |
| | Velocidade de agitação |
| | Tempo de agitação |
| | Sequência de adição de compostos |
| | Velocidade de adição de compostos |
| Organização | Erros humanos |
| | Erros de medição |
| Substância Ativa | Área de superfície |
| | Teor de humidade |
| | Tensão superficial |
| | Concentração mássica |
| | Densidade |
| | Solubilidade |
| | Velocidade de dissolução |
| Fluido | Densidade |
| | pH |
| | Viscosidade |

A Tabela 3.8 contém os parâmetros que podem afetar a SC's durante a moagem via húmida. Dado que os moinhos de esferas utilizados em ambas fábricas têm um funcionamento idêntico, assume-se que estes parâmetros podem ser considerados para cada um dos moinhos.

Tabela 3.8 – Parâmetros que podem afetar SC's na moagem via húmida. [34] [39] [40] [41] [42]

| Categoria | Parâmetros |
|-------------------|--------------------------------------|
| Moinho | Tipo |
| | Material de construção |
| | Características de selo |
| Refrigeração | Tipo de refrigerador |
| | Capacidade |
| | Isolamento de tubagens |
| | Distância equipamento - refrigerador |
| | Líquido de refrigeração |
| Esferas de moagem | Capacidade calorífica |
| | Quantidade |
| | Diâmetro |
| | Densidade aparente |
| | Rigidez |
| | Desgaste |
| | Ritmo de desgaste |
| | Descoloração |
| | Forma |
| Discos | Material |
| | Forma |
| | Quantidade |
| Bomba | Tipo |
| Condições | Temperatura |
| | Pressão |
| | Velocidade de Rotação dos discos |
| | Caudal |
| Fluido | Densidade |
| | Viscosidade |
| | pH |
| Substância Ativa | Concentração |
| | Rigidez |
| | Forma |
| | Regularidade da forma |
| | Diâmetro médio |

Além dos parâmetros relevantes a cada passo, existem ainda parâmetros que podem afetar a SC's em qualquer um dos passos, presentes na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Parâmetros que podem afetar SC's, comuns a todo o processo.
[41]

| Categoria | Parâmetros |
|------------------------|--|
| Comum a todas as fases | Balanço material |
| | Desgaste de equipamento |
| | Ritmo de desgaste de equipamento |
| | Contaminação por formulações anteriores |
| | Contaminação por desgaste de equipamento |
| | Manutenção |
| | Pressão atmosférica |
| | Temperatura ambiente |

Além dos parâmetros que afetam diretamente o processo de produção de SC's, consideram-se os parâmetros que podem afetar os resultados do controlo de qualidade, presentes na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Parâmetros que podem afetar SC's durante o controlo de qualidade.

| Categoria | Parâmetros |
|-----------------------|--|
| Controlo de qualidade | Tempo até sedimentação irreversível |
| | Tempo entre recolha de amostra e análise |
| | Temperatura de armazenamento de amostra |
| | Margem de erro de análise |
| | Erros humanos |

3.6. Escolha de parâmetros a estudar

Considerando os parâmetros que podem afetar as SC's mencionadas, é evidente que não é possível analisar em detalhe cada um dos parâmetros no espaço de tempo disponível. Como tal, procedeu-se a uma seleção dos parâmetros a estudar.

O primeiro passo na seleção de parâmetros a estudar passou por verificar qual a fase de processo mais sensível a otimizações. A fase mais sensível será a fase onde a manipulação de parâmetros pode levar a um maior impacto nos resultados obtidos, e onde reside um maior potencial de otimização.

Bottleneck de processo

A fase de dispersão raramente apresentou irregularidades, sendo uma agitação de 30 a 60 minutos suficiente para garantir uma dispersão conforme da substância ativa.

A estabilização de produto, salvo casos pontuais, também produziu resultados constantes e positivos.

No entanto, na fase de moagem via húmida, verificou-se uma elevada variabilidade de resultados D95 das análises a laser e de via húmida. A Tabela 3.11 apresenta as médias e variâncias de alguns lotes dos três processos mencionados, analisados no mês de janeiro. No Anexo B – Granulometrias finais de , e . encontram-se os lotes e contas realizadas.

Tabela 3.11 – Análise de resultados de granulometria final.

| Produto | D95 | | | |
|---------------|------------|-------------|-------------|------------------------------|
| | Média (µm) | Mínimo (µm) | Máximo (µm) | Variância (µm ²) |
| Mesotriona | | | | |
| Pendimetalina | | | | |
| Cuprital | | | | |

Considerando que o processo de produção de cuprital já foi otimizado no passado, verifica-se uma grande diferença na variabilidade dos resultados de cuprital face à mesotriona e pendimetalina. Apesar do cuprital ser um produto diferente dos restantes, contendo partículas metálicas e necessitando de uma moagem mais fina, não invalida o potencial de otimização do processo de mesotriona e pendimetalina em relação à sua variabilidade. Estendendo a otimização à sua média, também traria benefícios, visto que, por exemplo, a média de resultados D95 dos lotes de mesotriona na Tabela 3.11 está acima do valor aceitável de granulometria final (representado na Tabela 3.4).

Ao otimizar o processo e diminuir a média e variabilidade da granulometria final, surge ainda a possibilidade de reduzir moagens posteriores. O passo de moagem via húmida da , em especial, resultou em lotes que necessitaram de mais que uma moagem, que possivelmente seriam evitados caso o processo fosse totalmente controlado e otimizado.

Tabela 3.12 – Número de moagens em lotes de . Resultados de lotes produzidos ao longo de Janeiro de 2018.

| Nº moagem | Número de lotes | Percentagem | | |
|-----------|-----------------|-------------|--|--|
| 1ª | 37 | 72.5% | | |
| 2ª | 8 | 15.7% | | |
| 3ª | 4 | 7.8% | | |
| 4ª | 1 | 2.0% | | |
| 5ª | 1 | 2.0% | | |
| Total | 51 | 100.0% | | |

| | | | Tempo de moagem | |
|--|--|--|-----------------|-----------|
| | | | Realizado (h) | Ideal (h) |
| | | | 677.8 | 566.7 |

Como se pode verificar pela Tabela 3.12, ao longo do período de janeiro de 2018 e para um total de 51 lotes, 27.5% dos lotes necessitaram de mais que uma moagem. Isto resultou num total de 677.8 horas de moagem, que seriam reduzidas para 566.7 horas se todos os lotes se encontrassem conformes após a primeira moagem.

De facto, a fase de moagem via húmida é a mais morosa, sendo de 10 horas para a e 11 horas para a

. Comparando com a fase de dispersão, que dura aproximadamente 2 horas, e a fase de acabamento, também com duração de aproximadamente 2 horas, verifica-se que é a fase de moagem via húmida que pode causar maior impacto no processo de produção de SC's, caso se efetuem mais moagens. Trata-se do *bottleneck* de processo, isto é, a fase de processo mais suscetível a um impacto no processo de produção.

Por estas razões, optou-se por abordar os parâmetros que afetam o processo de moagem via húmida. Estabelecida a fase de processo na qual focar o estudo de parâmetros, sabe-se também os resultados, ou respostas, de processo que se procuram otimizar. Neste caso, trata-se da granulometria final, representada pelos valores D95 de análise laser e pela conformidade de análise via húmida.

Importância de parâmetros

Olhando para os parâmetros que afetam a moagem via húmida, presentes na Tabela 3.8, existem categorias que não se justificam ser alteradas durante o estágio: moinho, refrigeração, discos, fluido e substância ativa.

Alterações ao equipamento (moinho, sistema de refrigeração, bomba e discos) requerem tempo e investimento impeditivos, não sendo efetuado um estudo a estas. O estudo ao fluido e substância ativa são realizados durante a investigação e

desenvolvimento das SC's, fase em que esta dissertação não incidiu. Exceção feita ao parâmetro diâmetro médio de substância ativa, que é acessível de modificar, através de moagem em moinhos da empresa, antes da dispersão (ver Figura 3.3).

Das três categorias restantes procurou-se averiguar como estas vão afetar a granulometria final. Para tal, analisou-se cada um dos parâmetros consoante duas vertentes: a probabilidade de o parâmetro afetar a granulometria final e a facilidade em manipular o parâmetro.

Tabela 3.13 – Parâmetros da fase de moagem via húmida segundo a sua probabilidade de afetar granulometria final e facilidade de modificação. M – Muita probabilidade/facilidade. A – Alguma probabilidade/facilidade. P – Pouca probabilidade/facilidade

| Categoria | Parâmetros | Probabilidade de parâmetro afetar D95 | Facilidade em modificar parâmetro |
|-------------------|----------------------------------|--|--|
| Esferas de moagem | Capacidade calorífica | A | P |
| | Densidade aparente | M | P |
| | Descoloração | P | P |
| | Desgaste | M | M |
| | Diâmetro | M | P |
| | Forma | M | P |
| | Quantidade | M | M |
| | Rigidez | M | P |
| | Ritmo de desgaste | M | P |
| Bomba | Tipo | P | A |
| Condições | Caudal | M | M |
| | Temperatura | A | P |
| | Pressão | A | A |
| | Velocidade de Rotação dos discos | M | A |
| Substância ativa | Diâmetro médio | M | M |

Desta análise, resultou a Tabela 3.13. A avaliação feita a cada parâmetro, apesar de subjetiva, é feita com apoio de literatura sobre o tema, e de uma lógica de causa efeito no processo.

Na categoria esferas de moagem, a pouca facilidade em modificar os parâmetros resulta do investimento necessário em novas esferas para comparação com as utilizadas atualmente, pelo que não foram estudadas. Será mencionado, todavia, o diâmetro de esferas de moagem, sendo um parâmetro crítico.

A temperatura, apesar de bastante importante, não é fácil de manipular, e não apresenta uma aparente relação direta e significativa entre a temperatura e a

granulometria final. Será, todavia, mencionada devido à sua importância na alteração de propriedades da substância ativa.

O tipo de bomba, a pressão no moinho de esferas e a velocidade de rotação dos discos também não são parâmetros fáceis de manipular no espaço de tempo disponível, pelo que não se focou o estudo nestes parâmetros.

Em seguida, menciona-se para os parâmetros seleccionados para estudar, e as razões da sua importância.

3.6.1. Esferas de moagem

Desgaste e Ritmo de desgaste

Visto que existe um desgaste constante das esferas de moagem consoante a sua utilização, o custo deste desgaste e posterior substituição de esferas necessita ser considerado, procurando um equilíbrio entre baixo custo de esferas e alta eficiência na fase de moagem via húmida.

Por outro lado, se um maior investimento inicial resultar em esferas com um ritmo de desgaste baixo, isto leva a que seja necessário investir menos, a longo prazo, no reabastecimento de esferas no moinho de esferas.

Diâmetro

O diâmetro das esferas de moagem vai afetar diretamente a capacidade de estas criarem área de superfície através de impactos. Se o diâmetro das esferas for muito superior ao diâmetro das partículas, o ângulo de impacto entre as esferas e partícula leva a que maior parte da energia cinética seja transferida entre as esferas e não diretamente para as partículas. Além disso, se o diâmetro de esferas for muito superior ao diâmetro das partículas, as esferas não vão poder impactar nas fissuras que a partícula tenha, não tirando proveito das ligações intermoleculares mais fracas da partícula. [39]

Por outro lado, esferas com um diâmetro demasiado pequeno vão possuir menos energia cinética no momento de impacto (devido à sua menor massa), podendo não criar área de superfície mesmo que existam impactos entre esferas e partículas por falta de energia transmitida.

Existe, assim, uma margem no tamanho de partículas, na qual as esferas possuem um diâmetro suficientemente pequeno para realizar impactos em ângulos favoráveis à

fragmentação de partículas, ao mesmo tempo que possuem um diâmetro suficiente para que a sua energia cinética seja suficiente para haver fragmentação de partículas. [39]

O diâmetro de esferas de moagem, por sua vez, está diretamente relacionado com o diâmetro das partículas que vai fragmentar, podendo a esfera ser 10 a 20 vezes maior que as partículas que vai fragmentar. Isto significa que, consoante o tamanho de partículas que se pretende fragmentar, será necessário ajustar devidamente o tamanho de esferas utilizadas, de modo a garantir uma alta eficiência de moagem. [39]

Verifica-se na empresa Ascenza uma tendência a diminuir o diâmetro de esferas de moagem, levando a resultados de granulometria final mais baixos. No entanto, visto que a importância do diâmetro de esferas já é um dado adquirido, e que a tendência é de a diminuir, não faria sentido substituir as esferas de moagem por outras de maior dimensão para se realizar um estudo, sabendo que iria diminuir a eficiência do moinho de esferas. Por esta razão, não se estudou o efeito do diâmetro de esferas de moagem na granulometria final.

Quantidade

A fragmentação de partículas, sendo um processo físico, requer a transferência de energia das esferas de moagem para o material, de forma a criar área de superfície. No moinho de esferas, a quantidade de esferas dentro do moinho vai influenciar a quantidade de impactos úteis (que criam área de superfície) por unidade de tempo. Se a quantidade de esferas for pouca, haverá menos impactos úteis nas partículas que atravessam o moinho, resultando em granulometrias mais elevadas à saída do moinho. Se a quantidade de esferas for demasiado elevada, as esferas podem rolar ao longo do moinho sem sofrer impactos entre si, não efetuando fragmentação de partículas e incorrendo o risco de o moinho entupir. [41]

Como tal, teoricamente, existe uma margem de quantidade de esferas ideal para se realizar a moagem com o máximo de eficiência.

3.6.2. Condições de processo

Caudal

O caudal de SC a atravessar o moinho está diretamente relacionado com a granulometria final, na medida em que o tempo de residência das partículas de substância ativa vai afetar a quantidade de impactos úteis que podem receber.

Um caudal elevado diminui o tempo de moagem, mas também pode levar a que não ocorram fragmentações suficientes das partículas, resultando em granulometrias finais elevadas.

Um caudal baixo resulta num maior número de impactos úteis, promovendo uma diminuição na granulometria final. No entanto, um caudal baixo resulta num maior tempo de moagem, e se for demasiado baixo pode resultar no entupimento do moinho, levando a uma paragem de processo.

Assim, existe uma margem inferior e superior de nível de caudal, na qual se situa a relação caudal/tempo de moagem mais ideal, dependendo das necessidades da empresa. Compreender este parâmetro permite tomar a decisão mais económica para cada substância ativa.

Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes a considerar na produção de SC's. Diretamente relacionada com vários fatores físico-químicos, como a viscosidade e densidade do meio e as características da substância ativa, é essencial que esta seja controlada rigorosamente.

O maior risco associado ao aumento de temperatura durante a moagem via húmida reside nos danos que pode causar à substância ativa, diminuindo ou até mesmo eliminando a sua eficácia no combate às pestes a que a SC se destina.

Visto que uma grande parte da energia durante o processo de moagem se transfere sobre a forma de calor, os moinhos de esferas requerem constante refrigeração enquanto operam, geralmente com um limite superior de temperatura entre 25°C e 35°C. [43] [32]

Como tal, é importante que se verifique como a variação nos restantes parâmetros da moagem via húmida afetam a temperatura no interior do moinho.

3.6.3. Substância ativa

Diâmetro médio

O diâmetro médio da substância ativa, ou granulometria inicial de moagem via húmida, tem um grande impacto na granulometria final, como mencionado anteriormente.

4.Procedimento experimental e materiais

4.1. Medição das dimensões de peças

Com uma fita métrica (Vidal Steel Tape 3m^{HC-309}), efetuou-se a medição de diâmetro (D) e altura (h) dos principais componentes da câmara onde se realiza a moagem de produto: interior da câmara (Figura 4.1); veio (Figura 4.2); batente (Figura 4.3); e discos (Figura 4.4).

Figura 4.1 – Vista do interior de uma câmara de moinho de esferas. Ilustradas as linhas ao longo das quais se mediram a altura (h) e diâmetro (D).

Figura 4.2 – Veio de um moinho de esferas. Ilustradas as linhas ao longo das quais se mediram a altura (h) e diâmetro (D).

Figura 4.3 – Exemplo de batente de moinho de esferas. Ilustradas as linhas ao longo das quais se mediram a altura (h) e diâmetro (D).

Figura 4.4 – Exemplo de disco de moinho de esferas. Ilustradas as linhas ao longo das quais se mediram a altura (h) e diâmetro (D).

4.2. Recolha de amostras

A recolha de amostras efetuou-se nos depósitos agitados e à saída dos moinhos de esferas. Para se realizar a recolha de uma amostra de um depósito agitado, utilizou-se um copo metálico (Figura 4.5) para retirar uma porção da SC, passando-a posteriormente para

um copo de 100 mL. A recolha à saída dos moinhos foi feita diretamente para copos de 100 mL (Figura 4.6).



Figura 4.5 – Copo utilizado para recolha de amostras em depósitos de agitação.

Figura 4.6 – Recolha de uma amostra de pendimetilina à saída do moinho de esferas DM5 (HFL).

A recolha de amostras foi realizada com equipamento de segurança, nomeadamente, farda, máscara com filtro de carbono ativado e luvas.

Após recolha de amostras, estas foram levadas imediatamente ao LCQ para análise laser. Foram acompanhadas as análises, realizadas por analistas do LCQ.

4.3. Variação de caudal e quantidade de esferas

Foram propostas variações da quantidade de esferas e caudais no moinho de esferas . Cada moinho de esferas possui um procedimento próprio para adição de esferas, ilustrado o exemplo do na Figura 4.7. O caudal é variado através da alteração da frequência da bomba ligada ao moinho.

Ambas alterações foram efetuadas por colaboradores da Ascenza.

Figura 4.7 – Adição de esferas de moagem ao moinho de esferas .

As alterações propostas encontram-se na Tabela 4.1. A percentagem de carga de esferas é referente à percentagem de volume útil do moinho ocupado. O resultado que se procura obter é o D95 da amostra, por análise laser no LCQ.

Tabela 4.1 – Alterações de caudal e carga de esferas propostas.

| Caudal | Carga de esferas |
|--------|------------------|
| L/h | % |
| | |
| | 72,0 |
| | |
| | 77,5 |

4.4. Crescimento de granulometria – tempo e temperatura

Foram recolhidas amostras do mesmo lote, em frascos de 100 mL, como ilustrado na Figura 4.8.



Figura 4.8 – Recolha das amostras de em frascos de 100 mL.

A granulometria das amostras é analisada a laser por analistas do LCQ, imediatamente após a sua recolha, e as amostras armazenadas em estufas a diferentes temperaturas.

Após aproximadamente 21 horas de armazenamento, as amostras são retiradas da respetiva estufa, ficando em repouso à temperatura ambiente durante aproximadamente 3 horas. Findas as 24 horas, efetua-se nova análise de granulometria a laser. Repete-se este procedimento consoante o tempo necessário (24 horas, 48 horas, etc.).

Esta experiência foi desenhada para as três SC's (mesotriona, pendimetalina e cuprital). O tempo e temperatura para cada amostra de produto encontram-se na Tabela 4.2, Tabela 4.3 e Tabela 4.4, respetivamente.

Tabela 4.2 – Experiências a realizar para .

| Horas | Temperatura | |
|-------|-------------|-------|
| | 0° C | 20° C |
| 0 | D95 | D95 |
| 24 | D95 | D95 |
| 48 | D95 | D95 |

Tabela 4.3 – Experiências a realizar para .

| Horas | Temperatura | | |
|-------|-------------|-------|-------|
| | 0° C | 20° C | 40° C |
| 0 | D95 | D95 | D95 |
| 24 | D95 | D95 | D95 |
| 48 | D95 | D95 | D95 |
| 72 | D95 | D95 | D95 |

Tabela 4.4 – Experiências a realizar para .

| Horas | Temperatura | | |
|-------|-------------|-------|-------|
| | 0° C | 20° C | 40° C |
| 0 | D95 | D95 | D95 |
| 24 | D95 | D95 | D95 |
| 48 | D95 | D95 | D95 |
| 72 | D95 | D95 | D95 |

5. Resultados obtidos e discussão

5.1. Volume útil de moinhos de esferas

Para estimar a quantidade máxima de esferas em cada moinho de esferas, fez-se uma estimativa do volume útil máximo de cada moinho, isto é, quanto espaço no interior do moinho pode ser ocupado por esferas de moagem.

A estimativa foi feita considerando cada componente do moinho como sendo um cilindro e calculando o seu respetivo volume. Para estes cálculos foi utilizada a (Equação 5.1), onde r é o raio da peça e h a sua altura.

$$V = \pi r^2 h \quad (\text{Equação 5.1})$$

Pela medição de peças, ou estimando o tamanho das peças que não foram possíveis medir, foram realizados os cálculos do volume de cada peça, para todos os moinhos de esferas. A Tabela 5.1 apresenta os cálculos realizados para o moinho de esferas

Tabela 5.1 – Volume útil do moinho de esferas . Dados recolhidos através da medição de peças.

| Peça | Diâmetro (cm) | Altura (cm) | Volume por peça (cm ³) | Volume total (L) |
|-------------------|---------------|-------------|------------------------------------|------------------|
| Câmara (interior) | 30,0 | 76,0 | 53,7 | 53,7 |
| Disco | 27,0 | 1,0 | 0,6 | 2,0 |
| Batente | Não Possui | Não Possui | 0,0 | 0,0 |
| Veio | 7,0 | 67,0 | 2,6 | 2,6 |
| Volume útil | | | | 49,1 |

No caso do moinho , representado na Tabela 5.1, este não possui batentes entre os discos, sendo constituído apenas por três componentes: a câmara de moagem, os discos e o veio.

A coluna *Volume por peça (cm³)* apresenta o resultado do cálculo feito para uma única peça, sendo incluído no cálculo da coluna *Volume total (L)* a multiplicação pelo número de peças existentes no moinho.

Visto que os discos não são cilindros completos, multiplicou-se o volume total dos discos por um fator de , sendo esse o valor apresentado na tabela. Por fim, subtraiu-se

ao volume interior da câmara o volume ocupado pelo veio e discos de moagem, dando origem ao volume útil de 49.1 L.

Esta estimativa vai de encontro aos dados no manual de equipamento do moinho , onde se encontra estipulado um volume útil de 49 litros. No Anexo C – Volume útil de moinhos de esferas., encontram-se os cálculos e considerações feitas para os restantes moinhos, tal como os volumes úteis estimados.

Estimado o volume útil de cada moinho de esferas, é possível estimar a carga de esferas de moagem que cada um pode suportar. A forma mais intuitiva de realizar esta estimativa passa por multiplicar a densidade aparente das esferas pelo volume útil do moinho. Deste cálculo resulta o peso máximo de esferas que pode ocupar o volume útil do moinho.

Todavia, este cálculo parte do princípio de que as esferas ocupariam a totalidade do volume, como seria o caso de um líquido. Isto é fisicamente impossível dada a forma das esferas, sendo necessário considerar os interstícios entre esferas, devido à forma como estas se organizam no espaço que ocupam. Esta organização no espaço, chamada de empacotamento, vai ditar o volume máximo que as esferas podem ocupar. Como tal, é necessário considerar o tipo de empacotamento que pode ocorrer no interior do moinho.

Consideram-se, então, três tipos de empacotamentos de esferas: cúbico simples (**CS**) [44], aleatório (**Rn**) [45] e cúbico de face centrada (**CFC**) [44]. O empacotamento cúbico simples é tido como um mínimo teórico, o empacotamento aleatório como o mais provável de ocorrer e o cúbico de face centrada como um máximo teórico.

Cada tipo de empacotamento possui um fator, chamado fator de empacotamento, tratando-se da fração de volume que pode ser ocupado por esferas. O fator de empacotamento para cada empacotamento considerado é, respetivamente, 0.52 [44], 0.64 [45] e 0.74 [44].

Multiplicando os volumes úteis calculados para cada moinho por estes fatores de empacotamento, resulta numa aproximação mais realista da quantidade de esferas que podem de facto ocupar o volume útil de cada moinho.

Tabela 5.2 – Carga de esferas máxima para cada moinho, consoante fator de empacotamento.

| Secção | Moinho | Densidade aparente (kg/m ³) | Volume (m ³) | CS (0.52) Massa kg | Rn (0.64) Massa kg | CFC (0.74) Massa kg |
|--------|--------|--|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| HFL | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| IFL | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

A Tabela 5.2 contém os resultados obtidos, para cada um dos fatores de empacotamento, e para cada moinho nas secções HFL e IFL.

A carga de esferas máxima varia imenso entre fatores de empacotamento, aludindo à importância da forma como as esferas se organizam no interior do moinho. Não sabendo exatamente qual a forma como as esferas se alinham no interior dos moinhos, e tendo em conta que com o movimento das esferas durante moagem esta organização vai variar constantemente, o mais seguro é fazer uma estimativa conservadora, e assumir que as esferas se vão organizar aleatoriamente.

Nos cálculos apresentados em diante, assume-se que a quantidade de esferas correspondente ao empacotamento aleatório, coluna Rn (0.64) da Tabela 5.2, se trata da quantidade máxima que cada moinho pode conter. As únicas exceções são os moinhos e , como será explicado posteriormente.

Com estas estimativas, é possível calcular a percentagem de esferas atualmente utilizada, face ao máximo de esferas que cada moinho pode levar. Este exercício vai permitir quantificar o efeito que uma mudança na quantidade de esferas tem na moagem via húmida.

Tabela 5.3 – Percentagem de carga de esferas utilizada para cada moinho.

| Secção | Moinho | Carga Máxima (kg) | Carga Atual (kg) | Percentagem ocupada % |
|--------|--------|-------------------------|------------------------|-----------------------------|
| HFL | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| IFL | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

Comparando os valores de carga de empacotamento aleatório calculado para os moinhos e , na Tabela 5.2, com os valores de carga utilizados atualmente na fábrica, Tabela 5.3, verifica-se que a carga atual é superior à estimativa para um empacotamento aleatório. Como tal, optou-se por atribuir uma carga máxima aos moinhos e correspondente ao máximo teórico, empacotamento CFC, com o os resultados para este empacotamento incluídos na Tabela 5.3.

Segundo o manual de equipamento do moinho , o moinho funciona idealmente com uma carga de 80 a 85% do volume total do moinho (39.20 L a 41.65 L). Visto que a estimativa efetuada aponta para uma percentagem de ocupação de , o moinho aparenta estar aquém da carga que leva à sua máxima eficiência de moagem. De facto, apenas o moinho se enquadra dentro da margem de 80 a 85% de carga de esferas, com os restantes moinhos apresentando valores consideravelmente superiores ou inferiores.

5.2. Caudal e Carga de esferas

Amostras recolhidas durante a produção de lotes de , no , deram origem aos resultados obtidos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Resultados obtidos consoante variação de caudal e carga de esferas a lotes de

| Lote | Carga kg | Carga % | Caudal L/h | D95 (2ª moagem) µm |
|-------|-------------|------------|---------------|-----------------------|
| R-ABC | 1000 | 24,6 | 3000 | 635 |
| R-ABD | 1000 | 24,6 | 3000 | 635 |
| Q-BBA | 1000 | 24,6 | 3000 | 635 |
| T-BBA | 1000 | 24,6 | 3000 | 635 |
| U-BBA | 1000 | 24,6 | 3000 | 635 |
| U-BBC | 1000 | 24,6 | 3000 | 635 |

Apesar dos valores de caudal variarem, admitiu-se que esta variação é pequena o suficiente para ser ignorada. Assim, o lote R-ABC, R-ABD e U-BBC serão considerados como estando a um caudal constante de para efeitos de análise, e os lotes Q-BBA, T-BBA e U-BBA como estando a um caudal de .

Com base nos dados na Tabela 5.4, é possível afirmar que existe uma relação entre os parâmetros Caudal e Quantidade de esferas e o resultado de granulometria final, medido na forma de D95, da .

Comparando os três lotes a uma carga de e os três lotes a uma carga de , verifica-se que os últimos apresentam menor granulometria final. Estes valores apontam para uma relação entre carga de esferas e a granulometria final, onde um aumento na carga de esferas leva a uma redução na granulometria final, e vice-versa.

Para uma carga de , comparando os lotes com um caudal de , R-ABC e R-ABD, ao lote com um caudal de , Q-BBA, verifica-se que os lotes moídos com menor caudal apresentam uma menor granulometria final. Esta tendência mantém-se para uma carga de . Estes valores apontam para uma relação entre o caudal e a granulometria final, onde uma redução no caudal leva a uma redução na granulometria final, e vice-versa.

Para facilitar esta análise, utilizou-se o software TIBCO Statistica™ para produzir um gráfico de superfície. A Tabela 5.5 representa os dados fornecidos ao software Statistica™.

Tabela 5.5 – Dados fornecidos ao software Statistica™, por ordem de realização de experiência.

| Run | Caudal | Carga de esferas | Resposta |
|-----|--------|------------------|----------|
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 2 | 1 | |
| 3 | 2 | 2 | |
| 4 | 1 | 2 | |

De notar que na Tabela 5.5, o nível 1 e 2 de caudal corresponde, respetivamente, a e . O nível 1 e 2 de carga de esferas corresponde a e da carga máxima do moinho. Foi considerada uma experiência fatorial completa, com dois fatores e zero réplicas.

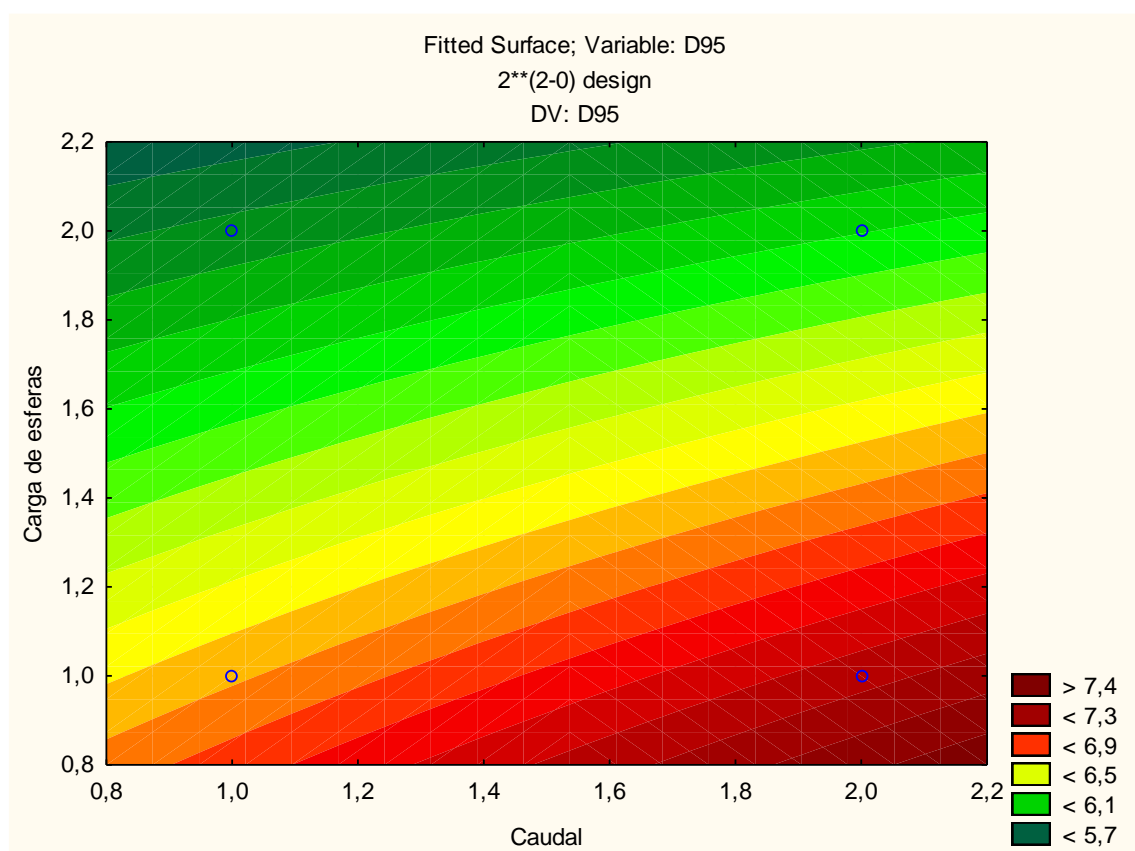


Figura 5.1 – Gráfico de superfície obtido no software Statistica para a relação entre os parâmetros Caudal e Carga de Esferas.

A Figura 5.1 reforça as conclusões retiradas da Tabela 5.4. Dado que as linhas de superfície não são paralelas ao nenhum dos eixos, pode-se afirmar que ambos os parâmetros contribuem significativamente para a variação nos resultados de D95. No entanto, é visível, tanto no gráfico como na tabela (em especial, D95 dos lotes T-BBA e U-BBC), que o caudal de moagem promove uma menor variação nos resultados D95 quando comparado com o efeito da carga de esferas.

Com base nestes resultados, é possível fazer duas afirmações: os parâmetros caudal e carga de esferas têm influência sobre a granulometria final, provando ser significativos; a carga de esferas aparenta ter maior efeito na granulometria final do que o caudal.

5.3. Desgaste de esferas de moagem

Um ponto muito importante quando se considera um aumento na carga de esferas de moagem, é considerar o tempo de vida destas esferas. Com os impactos entre esferas, as esferas acabam por deformar a sua estrutura, e efetivamente desgastando as esferas ao longo do tempo.

O desgaste das esferas de moagem vai ter impacto na eficiência de moagem via húmida.

Verificou-se que, para o moinho , uma percentagem inferior a de carga de esferas leva a um aumento na granulometria final. Como tal, à medida que há um desgaste das esferas de moagem, os resultados de granulometrias finais tendem a aumentar.

Por esta razão, é importante estudar o ritmo a que se verifica o desgaste de esferas, permitindo que se atue sobre esta variação de parâmetro e se mantenha o processo na melhor condição de carga de esferas.

Não foi possível estudar este parâmetro ao longo do estágio, mas dada a sua importância, procedeu-se a uma estimativa de desgaste de esferas, para quantificar a sua importância. Para esta estimativa, admitiram-se 3 cenários de ritmo de desgaste: 1, 2 e 4 quilogramas de esferas por mês.

Tabela 5.6 – Estimativa do ritmo de desgaste de esferas. Inclui custo de manutenção da carga de esferas.

| Ritmo | 1 kg/mês | | 2 kg/mês | | 4 kg/mês | |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Mês | Carga (kg) | Custo (€) | Carga (kg) | Custo (€) | Carga (kg) | Custo (€) |
| 1 | 1 | 30 | 2 | 60 | 4 | 120 |
| 2 | 2 | 60 | 4 | 120 | 8 | 240 |
| 3 | 3 | 90 | 6 | 180 | 12 | 360 |
| 4 | 4 | 120 | 8 | 240 | 16 | 480 |
| 5 | 5 | 150 | 10 | 300 | 20 | 600 |
| 6 | 6 | 180 | 12 | 360 | 24 | 720 |
| 7 | 7 | 210 | 14 | 420 | 28 | 840 |
| 8 | 8 | 240 | 16 | 480 | 32 | 960 |
| 9 | 9 | 270 | 18 | 540 | 36 | 1080 |
| 10 | 10 | 300 | 20 | 600 | 40 | 1200 |
| 11 | 11 | 330 | 22 | 660 | 44 | 1320 |
| 12 | 12 | 360 | 24 | 720 | 48 | 1440 |

A Tabela 5.6 contém a estimativa feita, incluindo o custo de substituir a carga de esferas desgastada por carga nova. Admitiu-se um preço de 30€ por cada quilograma de esferas.

Para contextualizar a importância deste parâmetro, recorre-se aos resultados obtidos anteriormente, especificamente a Tabela 5.4.

Fazendo uma média aritmética das granulometrias finais (D95) obtidas para as duas cargas, e , resultam os valores e , respetivamente. Isto significa que, para os lotes estudados, existe uma diferença de com a adição de 8 kg de esferas. Por outras palavras, por cada 8 kg de esferas desgastadas, a granulometria final pode aumentar em , sendo necessário repor a quantidade de esferas para manter o processo a funcionar à mesma eficiência de moagem.

Para cada ritmo de desgaste presente na Tabela 5.6, foi assinalado o desgaste correspondentes a 8 kg de esferas a negrito. No caso de um desgaste de 1 kg por mês, seria necessário substituir as esferas ao fim de 8 meses, para colmatar a diferença de μm , 4 meses para um ritmo de 2 kg por mês, e 1 mês para um ritmo de 4 kg por mês.

Além do problema de eficiência de moagem, há que remeter também ao custo desta manutenção de carga de esferas. Nos casos mencionados, seria necessário um investimento anual de 240, 720 e 1440€, respetivamente, para evitar um aumento de .

Por fim, há ainda que mencionar que existe a possibilidade de o desgaste de esferas de moagem ser diretamente afetado por variações nos restantes parâmetros de processo.

Como tal, não só é um parâmetro importante, como deve ser tido em conta consoante as alterações feitas ao processo.

5.4. Granulometria inicial

De forma a aferir o impacto que o tamanho inicial de partículas tem sobre o seu tamanho final após fragmentação, compararam-se as granulometrias de três lotes de pendimetalina, em cada fase do processo. As moagens foram efetuadas em condições idênticas de caudal (aproximadamente) e carga de esferas (). A granulometria inicial e final trata-se do valor D95 resultante de análise a laser.

Figura 5.2 – Comparação entre granulometria no depósito agitado e após primeira moagem.

Os valores apresentados na Figura 5.2 apontam para uma relação entre a granulometria inicial (depósito) e final (1ª moagem), evidenciado pela granulometria inicial do lote U-BBA, que, sendo consideravelmente mais baixa que os outros lotes, resultou numa granulometria final também mais baixa.

No entanto, comparando os lotes T-BBA e U-BBB, verifica-se que, apesar do lote T-BBA apresentar uma granulometria inicial superior, apresenta uma granulometria final

menor que o lote U-BBB. Esta diferença, apesar de pequena, alude a uma variabilidade nos resultados, possivelmente relacionada com variações noutros parâmetros de processo.

Figura 5.3 – Comparação de granulometria após 1ª moagem e após 2ª moagem.

Na Figura 5.3, e ao contrário dos resultados da Figura 5.2, os resultados apontam para uma relação entre granulometria inicial (1ª moagem) e granulometria final (2ª moagem) onde quanto maior a primeira, menor a segunda.

Havendo um conflito de resultados, há que considerar a diferença de valor D95 entre granulometria inicial e final. A diferença de granulometria entre o depósito e a primeira moagem é superior a , enquanto que a diferença entre a 1ª moagem e 2ª moagem é entre e . À medida que a diferença de granulometrias diminui, também o efeito do parâmetro granulometria inicial.

Como tal, o efeito de outros parâmetros (variações de caudal, temperatura, etc.) serão mais pronunciados, não sendo possível atribuir a variação de resultados da Figura 5.3 apenas à granulometria inicial.

Conclui-se que a granulometria inicial de partículas tem um efeito na granulometria final, claramente visível quando a diferença entre estas é elevada. À medida que a diferença entre as granulometrias diminui, este efeito deixa de ser visível, com resultados a depender tanto ou mais noutros parâmetros de processo para além da granulometria inicial.

5.5. Relação entre parâmetros e custo energético

Um ponto importante a analisar, é o impacto que as modificações nos parâmetros de processo surtem sobre os custos de processo. Esta análise permite realizar um balanço, entre o custo e o benefício da modificação, que ajudará nas decisões a tomar em relação ao processo.

Para este fim, foram recolhidos os valores de potência fornecida ao moinho , ao longo das variações dos parâmetros. Estes valores, presentes no Anexo D – KWh fornecido ao moinho de esferas .

Tabela 5.7 – Variação de KWh no com a variação da carga de esferas, caudal e granulometria. Produto: .

| Lote | Carga de esferas % | Caudal L/h | Granulometria Inicial (D95) µm | Potência por hora KWh | Custo € |
|-------|--------------------|------------|--------------------------------|-----------------------|---------|
| J-ABA | | | | | |
| L-ABA | | | | | |
| R-ABD | | | | | |
| Q-BBA | | | | | |

A Tabela 5.7 apresenta os resultados da análise dos dados recolhidos, relativos a quatro moagens de pendimetalina no . O custo calculado é obtido admitindo um custo de 0.1€ por cada KW.

Analizando os primeiros dois lotes, J-ABA e L-ABA, com uma carga de esferas de e um caudal de aproximadamente , verifica-se uma pequena diferença na potência fornecida por hora ao moinho. A variação de custo pode estar relacionada com pequenas variações de parâmetros, como se verifica, por exemplo, no caso da granulometria inicial.

Analizando os últimos dois lotes, com uma carga de , verifica-se uma diferença substancial entre os dois lotes. Visto que a granulometria variou menos que nos dois casos anteriormente analisados, os dados não sugerem que seja esta a causa de variação. No entanto, uma variação no caudal no moinho pode explicar esta diferença. Segundo os

resultados, uma variação no caudal pode implicar uma alteração no consumo energético do moinho, com uma diminuição de caudal a aumentar o custo. No entanto, seriam necessários mais resultados para concluir efetivamente que é esta a relação causa-efeito.

Analisando a diferença entre os lotes J-ABA e L-ABA e o lote Q-BBA, é possível analisar o efeito da carga de esferas e ao mesmo tempo minimizar o efeito do caudal. Verifica-se uma diferença de e entre o lote Q-BBA e os lotes J-ABA e L-ABA, respetivamente. Isto implica que, com um aumento na carga de esferas, ocorre também um aumento no consumo energético do moinho, e respetivo custo de moagem.

5.6. Aumento de granulometria em amostras

De forma a auxiliar a interpretação dos dados obtidos, procedeu-se ao cálculo da percentagem de crescimento do valor de D95, com base na (Equação 5.2).

$$\% \text{ Crescimento} = \frac{D95_f - D95_i}{D95_i} \times 100 \quad (\text{Equação 5.2})$$

Na (Equação 5.2), $D95_f$ refere-se ao valor de D95 final (tempo de análise) e $D95_i$ refere-se ao valor de D95 às 0h.

Tabela 5.8 – Resultado do estudo de granulometria em amostras de . Lote CA-ABB.

| Horas | Temperatura | |
|------------------------|-------------|-------------|
| | 0° C | 20° C |
| | D95 (µm) | D95 (µm) |
| 0 | | |
| 24 | | |
| Crescimento (%) | 6.7 | 8.9 |
| 48 | | |
| Crescimento (%) | 5.9 | 35.7 |

Como se pode verificar na Tabela 5.8, existe um crescimento de granulometria ao longo do tempo, na experiência com . Este crescimento, apesar de ocorrer a ambas temperaturas, aparenta ser mais acentuado com o aumento da temperatura. Ao

fim de 24 horas, o crescimento granulometria a 20°C é 2.2% superior ao crescimento de granulometria final a 0°C. Ao fim de 48h, esta diferença é 29.8%.

Além desta experiência, realizou-se ainda uma experiência a temperatura ambiente, ao longo de aproximadamente 20 horas, com os resultados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Resultado do estudo de granulometria em amostra de a temperatura ambiente. Lote BI-ABB.

| T. Ambiente | |
|------------------------|-------------|
| Horas | D95 (µm) |
| 0 | |
| 20 | |
| Crescimento (%) | 13.3 |

Mais uma vez, verifica-se um aumento de granulometria ao longo do tempo, mais acentuado que na experiência realizada às amostras do lote CA-ABB.

As temperaturas verificadas no dia 30 de janeiro, data em que se realizou a última análise ao lote BI-ABB, foram de 10 de mínima e 17 de máxima [46], pelo que a temperatura se encontra entre as temperaturas da experiência anterior, feitas ao lote CA-ABB. Verifica-se que o crescimento ocorre também à temperatura ambiente, para amostras de .

Tabela 5.10 – Resultado do estudo de granulometria em amostras de . Lote T-BBA.

| Horas | Temperatura | | |
|------------------------|-------------|-------------|--------------|
| | 0° C | 20° C | 40° C |
| | D95 (µm) | D95 (µm) | D95 (µm) |
| 0 | | | |
| 24 | | | |
| Crescimento (%) | 56.1 | 64.9 | 237.5 |
| 48 | | | |
| Crescimento (%) | 38.5 | 66.8 | 302.6 |
| 72 | | | |
| Crescimento (%) | 49.0 | 86.3 | 419.1 |

Os resultados observados na Tabela 5.10, agora em relação a , apontam novamente para um crescimento de granulometria. Ao fim de 24 horas, houve

um crescimento significativo em todas as amostras analisadas, superior a 50%. No entanto, enquanto que a diferença entre o crescimento de 20°C e 0°C é de apenas 8.8%, a amostra armazenada a 40°C apresenta uma diferença de 172.6% da amostra a 20°C e 181.4% da amostra a 0°C. Esta elevada percentagem de crescimento mantém-se ao longo do tempo, que sugere uma forte relação entre temperatura e um aumento do valor de D95, particularmente acima de 20°C.

De salientar também a diferença entre os valores de D95 iniciais. Por um lado, seria de esperar valores D95 idênticos entre as três amostras, visto que foram as três retiradas simultaneamente e nas mesmas condições. No entanto, verifica-se que a amostra armazenada a 0°C apresenta um valor D95 inicial significativamente mais baixo que os das restantes amostras.

Esta diferença pode resultar da natureza aleatória do processo de moagem, ou da natureza da análise laser, onde a quantidade de produto pipetado para o laser pode conter mais partículas de maior (ou menor) dimensão do que a maioria das partículas que permanecem no frasco. Apesar destes aspetos probabilísticos, aceitam-se estas análises, e consequentes resultados, como representativas do lote.

Tabela 5.11 – Resultado do estudo de granulometria em amostras de Lote E-BBA.

| Horas | Temperatura | | |
|------------------------|-------------|----------|----------|
| | 0° C | 20° C | 40° C |
| | D95 (µm) | D95 (µm) | D95 (µm) |
| 0 | | | |
| 24 | | | |
| Crescimento (%) | -6.7 | 0.7 | 16.4 |
| 48 | | | |
| Crescimento (%) | -5.9 | 4.6 | 9.1 |
| 72 | | | |
| Crescimento (%) | 3.5 | 4.9 | 9.7 |

A última experiência, realizada com amostras do lote E-BBA de , reflete mais uma vez um crescimento de granulometria, embora em menor escala. Como ilustra a Tabela 5.11, a uma temperatura de 0°C, é onde se verifica um menor crescimento, enquanto que a 40°C se verifica o maior crescimento de partículas. Estes resultados apontam para uma relação entre a temperatura e o crescimento dos valores D95 de cuprital, com maiores temperaturas a resultar em maiores valores D95.

Tendo em conta os resultados, fica aparente que os fatores tempo e temperatura podem afetar análises de granulometria laser realizadas no LCQ. Para averiguar a veracidade desta hipótese, procedeu-se à recolha de amostras de lotes e sua imediata análise em laser, para posteriormente comparar com os resultados de amostras enviadas normalmente para o LCQ.

Tabela 5.12 – Diferença de granulometria entre análises feitas imediatamente ou em horário normal de funcionamento do LCQ. Produto:

| Lote | Tempo entre recolha e análise (h) | D95 (μm) | Crescimento (%) | Observação |
|-------|-----------------------------------|----------|-----------------|------------|
| T-BBA | 0.00 | | | Imediata |
| T-BBA | 16.00 | | 21.68 | LCQ |
| U-BBA | 0.00 | | | Imediata |
| U-BBA | 16.00 | | 20.07 | LCQ |
| U-BBB | 0.00 | | | Imediata |
| U-BBB | 8.00 | | 27.38 | LCQ |
| U-BBC | 0.00 | | | Imediata |
| U-BBC | 8.00 | | 46.79 | LCQ |

A Tabela 5.12 contém os resultados das amostras recolhidas e analisadas, tal como as amostras enviadas regularmente para o LCQ pelos colaboradores. Das quatro amostras recolhidas e analisadas imediatamente, todas estas apresentaram menor granulometria que as amostras enviadas para laboratório regularmente. Verifica-se que, até num espaço de tempo curto, entre 8 a 16 horas, as granulometrias podem aumentar por mais de 20% da sua granulometria final às 0 horas.

Este aumento de granulometria pode ter consequências para a produção de SC's, visto que podem levar a que se efetuem posteriores moagens de lote, que não seriam necessárias caso as granulometrias não aumentassem.

Não foi possível analisar a fundo o mecanismo, ou mecanismos, por detrás deste crescimento de granulometria. O mecanismo mais provável trata-se de forças de Van der Waals, que podem levar à formação de aglomerados ou até mesmo agregados de partículas sólidas de substância ativa. Estes aglomerados ou agregados são indistinguíveis de partículas 'individuais' durante a análise a laser, podendo resultar num crescimento da granulometria final.

Em teoria, a temperatura pode contribuir para a formação destes aglomerados e agregados. Com o aumento de temperatura, também aumenta a entropia, resultando numa maior probabilidade de impactos entre partículas, que por sua vez pode levar à formação de ligações intermoleculares. [32]

Outro mecanismo, apesar de muito menos provável, é o amadurecimento de Ostwald. A temperatura e tempo também são fatores de peso no amadurecimento de Ostwald. No entanto, dada a baixa solubilidade das substâncias ativas no fluido, é pouco provável que este seja o principal mecanismo que leve ao crescimento de granulometria final verificado.

6.Otimização da moagem via húmida

A otimização de um processo passa pela variação dos diferentes parâmetros de processo para ir de encontro a um, ou mais, objetivos: diminuição de variabilidade de produto final; aumento de rendimento do processo; diminuição do tempo de produção; diminuição de custos de produção; etc.

A otimização de processo deve ser continua, não só para a melhorar continuamente os diferentes objetivos de otimização, como também para mitigar efeitos de parâmetros que possam variar com o tempo (por exemplo, desgaste de equipamento, oscilações na qualidade de matérias primas, etc.).

Através das alterações de parâmetros ao processo durante o estágio, resultaram otimizações de alguns dos objetivos mencionados.

6.1. Otimização de carga de esferas

Utilizando a base de dados partilhada pelo Eng. Pedro Camilo, foi possível verificar qual o efeito que as variações na carga de esferas tiveram nas moagens no moinho

. No Anexo B – Granulometrias finais de , e ., encontram-se os dados utilizados para os cálculos efetuados a uma carga de (Tabela 9.2), e no Anexo E – Granulometrias de 2ª moagem no moinho . os dados utilizados a uma carga de e .

Tabela 6.1 – Resultado da otimização de carga de esferas no moinho . Produto: pendimetalina. Caudal: .

| Carga de esferas | | Média D95 | Mínimo D95 | Máximo D95 | Variância D95 | nº de lotes |
|------------------|-----|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------|
| (kg) | (%) | (μm) | (μm) | (μm) | (μm^2) | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

Na Tabela 6.1, é visível como o incremento na carga de esferas diminuiu a média, o mínimo, o máximo e a variância dos resultados D95 das análises à pendimetalina. É possível atribuir alguma desta diferença ao número de lotes utilizados para os cálculos, que é bastante superior na carga de esferas a 69.94%.

Contudo, e com base nos resultados obtidos no capítulo anterior, verifica-se mais uma vez a forte relação entre a carga de esferas no moinho e a granulometria final do

produto. Esta relação permite uma otimização da variabilidade de processo, passando de $1,20 \mu\text{m}^2$, numa carga de 69,94%, para $0,20 \mu\text{m}^2$ numa carga de 79,26%. Esta variância encontra-se próxima da variância dos lotes de Cuprital (Tabela 3.11), um processo que tem vindo a ser otimizado ao longo dos últimos anos.

6.1.1. Custo de otimização de carga de esferas

É necessário averiguar o custo otimização, para se avaliar a relação custo-benefício desta.

Procedeu-se a uma estimativa do custo inicial de implementação desta otimização, tal como o custo de produção no período de um ano.

Sabendo que as esferas de cério utilizadas no moinho DM 5 (HFL) têm um custo de aproximadamente 30€/kg, e considerando um ano de operação contínua, é possível saber o custo anual desta otimização. A Tabela 6.2 apresenta uma estimativa de custos da implementação desta otimização à carga de esferas, tendo em conta esses valores.

Tabela 6.2 – Estimativa do custo anual da otimização da carga de esferas.

| | Processo atual | Processo otimizado |
|---------------------------------|----------------|--------------------|
| Investimento inicial (€) | | |
| Custo energético horário (€/h) | | |
| Custo energético diário (€/dia) | | |
| Total anual (€) | | |

Segundo a estimativa, a implementação desta otimização incorre um investimento inicial nas novas esferas de , e ao fim de um ano de operação, a soma de investimento inicial e custo energético de operação demonstra que a otimização leva a um custo de aproximadamente superior ao processo atual.

Além desta estimativa, é necessário considerar o efeito do desgaste de esferas, que aumenta o custo total de produção em ambos casos. Caso o desgaste de esferas varie consoante a carga de esferas no interior do moinho, o custo total pode aumentar ou diminuir, dependendo se o desgaste é a favor (menos desgaste com mais esferas) ou contra (maior desgaste com mais esferas) a otimização da carga de esferas no moinho.

6.2. Estimativa de possível otimização de caudal

Visto que a média de granulometria final de pendimetalina diminuiu consideravelmente com o aumento da carga de esferas, isto permite uma otimização do caudal. A otimização de caudal é estimada para o objetivo de diminuição de tempo de produção.

Tabela 6.3 – Caso de estudo do efeito do parâmetro caudal na granulometria final, no moinho . Produto: , Lote U-BBC.

| Lote | Carga (kg) | Carga (%) | Caudal (L/h) | Granulometria final D95 (μm) |
|-------|---------------|--------------|-----------------|--|
| U-BBC | | | | |
| U-BBC | | | | |

Um exemplo do efeito da variação do parâmetro caudal, obtido no , encontra-se representado na Tabela 6.3. Nesta experiência, verificou-se que ao aumentar o caudal em , a granulometria final de pendimetalina aumentou em .

Baseado neste resultado, é possível estimar o efeito que um aumento no caudal vai ter na granulometria final do moinho . Com base nos dados da Tabela 6.1, cujos resultados são obtidos a um caudal de aproximadamente , admite-se que um aumento de 10 L/h de caudal surte um efeito de 0.25 μm na média de granulometria final do moinho . Esta estimativa é mais conservativa que a utilização direta dos valores apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.4 – Estimativa do efeito do Caudal na Granulometria Final no moinho . Produto: .

| Caudal (L/h) | Média D95 (µm) |
|-----------------|-------------------|
| 100.00 | |
| 110.00 | |
| 120.00 | |
| 130.00 | |
| 140.00 | |
| 150.00 | |
| 160.00 | |
| 170.00 | |
| 180.00 | |
| 190.00 | |
| 200.00 | |
| 210.00 | |
| 220.00 | |
| 230.00 | |

A estimativa, apresentada na Tabela 6.4, demonstra a margem em que se pode aumentar o caudal do moinho até a média de granulometria final superar o limite de controlo de qualidade (, Tabela 3.5). Considera-se uma carga constante de , equivalente a do volume útil do moinho.

É pouco provável que um aumento de caudal acima dos tenha um efeito tão baixo na granulometria como o estimado na Tabela 6.4. Admite-se, todavia, que é possível aumentar o caudal para sem grande risco de os resultados de granulometria superarem o limite de controlo de qualidade.

Para enquadrar o efeito que este aumento de caudal surte no tempo de moagem de pendimetalina no moinho , considera-se uma produção anual de de pendimetalina.

Tabela 6.5 – Estimativa da relação entre Caudal e Tempo de moagem anual no moinho .

| Caudal (L/h) | Tempo de 2ª moagem (h) |
|-----------------|---------------------------|
| 100.0 | 300.0 |
| 110.0 | 272.7 |
| 120.0 | 250.0 |

Como representado na Tabela 6.5, a variação do caudal de moagem no moinho DM5 (HFL) surte um grande efeito no tempo de moagem, chegando a menos 50 horas de moagem a um caudal de . Estas 50 horas equivalem a mais de 6 turnos (8 horas cada) de trabalho, que podem ser investidos noutras atividades fabris.

Apesar de se tratar apenas de uma estimativa, fica claro que agrupar a otimização de carga de esferas com uma otimização de caudal pode diminuir bastante o tempo de 2ª moagem de pendimetalina.

7. Conclusão e sugestões de trabalho futuro

O trabalho realizado teve como objetivo identificar os parâmetros relevantes, e as implicações destes, no processo de produção de suspensões concentradas na empresa Ascenza. A importância deste trabalho reside na compreensão e consequente controlo total de processo, possibilitando otimizar o processo de produção de suspensões concentradas.

Os objetivos foram atingidos com sucesso, sendo estudados alguns dos parâmetros da fase de moagem via húmida, que se comprovaram ser relevantes para o resultado da moagem via húmida, medido na forma de D95 de granulometria final.

Os resultados do estudo feito ao parâmetro carga de esferas demonstra que um aumento na carga de esferas resulta numa diminuição de granulometria final.

Os resultados do parâmetro caudal demonstra que um aumento no caudal resulta num aumento de granulometria final.

Os resultados da estimativa do parâmetro desgaste de esferas demonstra que um aumento no desgaste de esferas resulta num aumento de granulometria final.

Os resultados do parâmetro granulometria inicial demonstra que um elevado valor de granulometria inicial tende a resultar num valor de granulometria final elevado, caso exista uma grande diferença (superior a) entre granulometria inicial e final. Caso a diferença entre granulometria inicial e final seja pequena (menor que), o efeito do parâmetro granulometria inicial não se verifica nos resultados.

A aumento do parâmetro carga de esferas no moinho de esferas , de para , resultou numa diminuição na média de granulometria final, de para . Esta alteração também resultou numa redução na variabilidade de granulometria final, de para . Estima-se que esta otimização de resultados e de variabilidade de processo tenha um custo total, ao final de um ano, de . Este valor é superior ao custo total de processo com as condições anteriores, que tinha um custo total de ao fim de um ano.

Estima-se também que a alteração da carga de esferas permita ainda efetuar alterações no caudal de moagem, de, pelo menos, para , no moinho de esferas . Este aumento de caudal resultaria num aumento na média de granulometria final, de para , e numa redução de tempo de moagem, de 300 horas para 250 horas. Esta otimização mantém os resultados de granulometria final abaixo do limite de controlo de qualidade (), e reduz o tempo de moagem no que equivale a mais de 6 turnos de trabalho. Esta estimativa considerou uma produção anual de de .

Os parâmetros de controlo de qualidade estudados revelaram ser relevantes e significativos para os resultados das análises realizadas no LCQ, medidos na forma de granulometria final.

O tempo entre recolha e análise de uma amostra demonstrou ter influência nos resultados obtidos a laser. Com o aumento do tempo entre recolha e análise, verificou-se que a granulometria final também aumenta.

A temperatura a que uma amostra é mantida, durante o tempo entre recolha e análise, demonstrou ter influência nos resultados obtidos a laser. Com o aumento da temperatura, verificou-se que a granulometria final também aumenta.

Verificou-se ainda uma relação entre os parâmetros tempo e temperatura, onde temperaturas baixas levam a um aumento mais lento de granulometrias ao longo do tempo. Um aumento de temperaturas resulta num aumento de granulometria mais rápido ao longo do tempo.

Não foi possível averiguar o mecanismo que promove as alterações verificadas nas amostras enviadas para o LCQ.

Em seguida apresentam-se 5 sugestões para trabalho futuro:

- **Estudo do efeito dos parâmetros estudados na temperatura de moinho de esferas, durante moagem via húmida:** a temperatura, diretamente relacionada com a qualidade da suspensão concentrada, é um ponto crucial de processo. Caso as alterações efetuadas aumentem substancialmente a temperatura de processo, será necessário revertê-las, devido ao risco de danificar a substância ativa durante a moagem via húmida e, efetivamente, desperdiçar matéria prima sem qualquer retorno.
- **Averiguar como diferentes suspensões concentradas reagem à variação de carga de esferas:** apesar de se comprovar que a variação de carga de esferas tem um efeito pronunciado sobre a granulometria final, o estudo incidiu apenas numa suspensão concentrada, pendimetalina. As diferentes características de substâncias ativas podem levar a que as conclusões tiradas para esta suspensão concentrada possam não ser as mesmas para outras suspensões concentradas, sendo necessário verificar como estes parâmetros afetam outras suspensões concentradas.
- **Identificar a carga de esferas ideal:** apesar dos resultados obtidos, não é possível garantir que a melhor percentagem de carga de esferas obtida ao

longo desta dissertação seja a carga de esferas ideal para o processo estudado. Isto alude à possibilidade de, com uma maior percentagem de carga de esferas que aquela estudada, diminuir ainda mais a média e variabilidade de resultados.

- **Avaliar a relação custo-benefício das alterações realizadas aos parâmetros estudados:** apesar de se concluir que os parâmetros são relevantes e que trazem benefícios, ao diminuir a média de granulometrias finais, diminuindo variabilidade de resultados e, potencialmente, diminuir tempo de produção, os custos da alteração destes parâmetros podem ser impeditivos. Como tal, deve ser feita uma análise aprofundada sobre a relação custo-benefício das alterações, e agir de acordo com a conclusão dessa análise, mantendo ou revertendo as alterações feitas aos parâmetros estudados.
- **Estudar o mecanismo que leva ao aumento de granulometria nas amostras enviadas para o laboratório da qualidade:** o aumento de granulometria pode ter consequências para a empresa, na forma de custos acrescidos por efetuar moagens que podem ser evitadas. Evitar estas alterações de granulometria passa por compreender o mecanismo que leva a este fenómeno, e posteriormente tomando medidas preventivas.

8. Bibliografia

- [1] World Health Organization, World malaria report 2017, Geneva: CC BY-NC-SA 3.0 IGO, 2017.
- [2] T. Folnovic, "Yield Losses Due to Pests," Agrivi, 26 Março 2015. [Online]. Available: <http://blog.agrivi.com/post/yield-losses-due-to-pests>. [Acedido em 16 Janeiro 2018].
- [3] D. Pimentel, Encyclopedia of Pest Management, CRC Press, 2002.
- [4] T. E. o. E. Britannica, Encyclopædia Britannica, Estados Unidos: Encyclopædia Britannica, Inc., 2010.
- [5] European Commission, "Pesticides," European Commission, 16 Janeiro 2018. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides_en. [Acedido em 16 Janeiro 2018].
- [6] J. Unsworth, "History of Pesticide Use," International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 10 Maio 2010. [Online]. Available: http://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=3&sobi2Id=31. [Acedido em 16 Janeiro 2018].
- [7] A. Aspelin, "Pesticide Usage in the United States: Trends During the 20th Century," *CIPM Technical Bulletin* 105, pp. 4-5, parte 4, Fevereiro 2003.
- [8] União Europeia, "Council Directive 86/214/EEC of 26 May 1986 amending Directive 79/117/EEC prohibiting the placing on the market and use of plant protection products containing certain active substances," *Jornal Oficial da União Europeia*, vol. L 152, pp. 45-45, 1986.
- [9] J. S. Simões, UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FITOFARMACÊUTICOS NA AGRICULTURA, Porto: SPI – Sociedade Portuguesa de Inovação, 2005.
- [10] União Europeia, "DIRECTIVA 2009/128/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 21 de Outubro de 2009 que estabelece um quadro de acção a nível comunitário para uma utilização sustentável dos pesticidas," *Jornal Oficial da União Europeia*, vol. L 309, pp. 71-84, 2009.
- [11] República Portuguesa, "Decreto Lei nº 35/2017," *Diário da República*, Vols. nº 1 de nº 60/2017, Série I de 2017-03-24, nº Altera a regulação

dos produtos fitofarmacêuticos, transpondo a Diretiva n.º 2009/128/CE, pp. 1616-1617, 2017.

- [12] Sapec Crop Protection, "Independent," Sapec Agro S.A., [Online]. Available: <http://www.sapeccropprotection.com/en/strategy/independent/>. [Acedido em 26 Janeiro 2018].
- [13] P. Leite, Frédéric Velge: Fotobiografia, Lousal: Fundação Frédéric Velge, 2009.
- [14] P. Camilo, "Síntese orgânica à escala piloto - parâmetros relevantes e implicação no processo," FCT DQ - Dissertações de Mestrado, 2014. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10362/21997>. [Acedido em 29 Janeiro 2018].
- [15] Sapec Agro España, "Historia," Sapec Agro España, [Online]. Available: <http://www.sapecagro.es/area-corporativa/historia.html>. [Acedido em 29 Janeiro 2018].
- [16] Tradecorp Nutri-performance, "Nuestra Historia," Sapec Agro Business, 2013. [Online]. Available: <http://www.tradecorp.com.es/es/quienes-somos/nuestra-historia/>. [Acedido em 29 Janeiro 2018].
- [17] Bridgepoint, "Bridgepoint to acquire the Agro Business interests of the Sapec Group in transaction totalling €456 million," Bridgepoint, 07 Novembro 2016. [Online]. Available: <http://www.bridgepoint.eu/en/news/press-releases/2016/bridgepoint-to-acquire-the-agro-business-interests-of-the-sapec-group-in-transaction-totalling-€456-million/>. [Acedido em 29 Janeiro 2018].
- [18] Sapec Agro Business, "Performance," Sapec Agro S.A. , 2018. [Online]. Available: <https://www.sapecagrobusiness.com/en/performance/>. [Acedido em 29 Janeiro 2018].
- [19] Sapec Agro Business, "Agro Business - A historical stake in agriculture," Sapec Agro S.A., 2018. [Online]. Available: <https://www.sapecagrobusiness.com/en/about-us/agro-business/>. [Acedido em 29 Janeiro 2018].
- [20] Sapec Agro Business, "Crop Protection - Become a benchmark Group in the differentiated, independent and international generic products market," Sapec Crop Protection, 2018. [Online]. Available:

<https://www.sapecagrobusiness.com/en/about-us/crop-protection/>.
[Acedido em 29 Janeiro 2018].

- [21] Administração dos Portos de Setúbal e Sesimbra, “Terminais Portuários,” Porto de Setúbal, 2017. [Online]. Available: http://www.portodesetubal.pt/terminais_portuarios.htm. [Acedido em 29 Janeiro 2018].
- [22] Google LLC, “Google Maps,” [Online]. Available: <https://www.google.pt/maps/@38.4977588,-8.8347954,395a,35y,52.24h,46.43t/data=!3m1!1e3?hl=en>. [Acedido em 29 Janeiro 2018].
- [23] Ametech, “SUSPENSION CONCENTRATES (SC),” Ametech, [Online]. Available: <http://www.ametech.it/sc-suspension-concentrates>. [Acedido em 17 Janeiro 2018].
- [24] T. F. Tadros, “Suspension Concentrates (SCs),” em *Colloids in Agrochemicals*, Strauss GmbH, Mörlenbach, Wiley-VCH, 2009, pp. 125-164.
- [25] T. Young, “An essay on the Cohesion of Fluids,” *Philosophical Transactions of the Royal Society*, vol. 95, pp. 65-87, 1805.
- [26] D. Walter, Primary Particles – Agglomerates – Aggregates, Gießen: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), 2013.
- [27] R. F. Conley, Practical Dispersion: A Guide to Understanding and Formulating Slurries, New York: Wiley-VCH, 1996.
- [28] P. F. Luckham, “The Physical Stability of Suspension Concentrates with Particular Reference to Pharmaceutical And Pesticide Formulations,” *Pest Management Science*, vol. 25, pp. 25-34, 1989.
- [29] P. Atkins, Physical Chemistry for the Life Sciences, Oxford : Oxford University Press, 2006.
- [30] H.-J. Schneider, “Dispersive Interactions in Solution Complexes,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 48, pp. 1815 - 1822, 2015.
- [31] K. Bauckhage, O. Andersen, S. Hansmann, W. Reich e P. Schreckenber, “Production of fine powders by ultrasonic standing wave atomization,” *Powder Technology*, vol. 86, pp. 77-86, 1996.

- [32] J. F. Richardson, J. H. Harker e J. R. Backhurst, "Particle Technology and Separation Processes," em *Coulson & Richardson's chemical engineering*, Oxford, Butterworth-Heinemann, 2002, pp. 1-105.
- [33] H. Kotzé, "Selecting Ceramic Grinding Media: Part 1 - Theory," *Chemical Engineering Technology*, vol. 35, nº Fine Grinding, pp. 2051-2057, 2012.
- [34] A. Kwade, "Determination of the most important grinding mechanism in stirred media mills by calculating stress intensity and stress number," *Powder Technology*, vol. 105, pp. 382-388, 1999.
- [35] CIPAC, CIPAC Handbook F, 2017.
- [36] CIPAC, CIPAC Handbook K, 2017.
- [37] CIPAC, CIPAC Handbook H, 2017.
- [38] R. Vié, A. Johannet e N. Azéma, "Settling of mineral aqueous suspensions. Classification and stability prediction by neural networks," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 459, pp. 202-210, 2014.
- [39] A. Jankovic, "Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills," *Minerals Engineering*, vol. 16, pp. 337-345, 2003.
- [40] S. Breitung-Faes e A. Kwade, "Use of an Enhanced Stress Model for the Optimization of Wet Stirred Media Milling Processes," *Chemical Engineering Technology*, vol. 5, pp. 819-826, 2014.
- [41] S. Sakthivel e B. Pitchumani, "Optimization of Operating Variables for Production of Nanoparticles Using Response Surface Modeling," *Chemical Engineering Communications*, vol. 200, pp. 289-304, 2013.
- [42] S. Hennart, M. Domingues, W. Wildeboer e G. Meesters, "Investigation of a sub-micron milling process of poorly water soluble products using factorial design.," 2017.
- [43] F. Ben-Ammar, M. Kaviani e J. R. Barber, "Heat transfer during impact," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 35, pp. 1495-1506, 1992.
- [44] Wolfram Research, Inc., "Sphere Packing," 2018. [Online]. Available: <http://mathworld.wolfram.com/SpherePacking.html>. [Acedido em 10 Janeiro 2018].

- [45] H. M. Jaegar e S. R. Nagel, "Physics of the Granular State," *Science*, vol. 255, pp. 1523-1531, 1992.
- [46] AccuWeather, "AccuWeather," [Online]. Available: <https://www.accuweather.com/pt/pt/setubal/275680/january-weather/275680>. [Acedido em 9 3 2018].

9. Anexos

9.1. Anexo A – Exemplo de resultados de análise Laser.



Figura 9.1 – Exemplo de resultados obtidos numa análise de granulometria feita no aparelho .

9.2. Anexo B – Granulometrias finais de

Os dados presentes neste anexo foram recolhidos de uma base de dados criada pelo Eng. Pedro Camilo, e partilhada como material auxiliar.

Os cálculos, efetuados através do software Excel, recorrem à fórmula *Média* e *Var.S* do software, que correspondem à (Equação 9.1) e (Equação 9.2), respetivamente.

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad (\text{Equação 9.1})$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (\text{Equação 9.2})$$

Onde x representa cada valor considerado, \bar{x} a média dos valores considerados, n representa o número de valores considerados e σ^2 representa a variância.

Tabela 9.1 – Resultados de granulometria de lotes de . Análises efetuadas pelo LCQ.

| Ano | Mês | Dia | Lote | Moagem | D95 (µm) |
|------|-----|-----|------|--------|----------|
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |

. Análises

[illegible]

Tabela 9.3 – Resultados de granulometria de lotes de . Análises
efetuadas pelo LCQ.

| Ano | Mês | Dia | Lote | Moagem | D95 (µm) |
|------|-----|-----|------|--------|----------|
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |

9.3. Anexo C – Volume útil de moinhos de esferas.

No caso de moinhos de esferas com batentes, a subtração do volume das peças ao volume interior da câmara não inclui o volume do veio, apesar de se incluir o cálculo deste nas tabelas. Caso fosse incluído, iria sobredimensionar o volume ocupado pelas peças, visto que o volume do veio já é incluído no cálculo do volume de discos e batentes quando se considera que estes são cilindros sólidos.

Tabela 9.4 – Volume útil do moinho de esferas . Dados recolhidos através da medição de peças.

| Peça | Diâmetro (cm) | Altura (cm) | Volume (cm ³) | Volume total (L) |
|-------------------|---------------|-------------|---------------------------|------------------|
| Câmara (interior) | 39.0 | 102.5 | 122.4 | 122.4 |
| Disco | 32.0 | 1.0 | 0.8 | 5.6 |
| Batente | 12.0 | 7.5 | 0.8 | 8.5 |
| Veio | 6.0 | 88.0 | 2.5 | 2.5 |
| Volume útil | | | | 108.3 |

Tabela 9.5 – Volume útil do moinho de esferas . Dados recolhidos através da medição de peças.

| Peça | Diâmetro (cm) | Altura (cm) | Volume (cm ³) | Volume total (L) |
|-------------------|---------------|-------------|---------------------------|------------------|
| Câmara (interior) | 39.0 | 102.5 | 122.4 | 122.4 |
| Disco | 32.0 | 1.0 | 0.8 | 5.6 |
| Batente | 12.0 | 7.5 | 0.8 | 8.5 |
| Veio | 6.0 | 88.0 | 2.5 | 2.5 |
| Volume útil | | | | 108.3 |

Os diâmetros e alturas apresentados na Tabela 9.4 e Tabela 9.5 foram medidos, como mencionado na parte experimental. No cálculo do volume total dos discos do , consideraram-se os discos e um fator de , admitindo que do volume dos discos é vazio, devido às fissuras características dos discos.

Tabela 9.6 – Volume útil do moinho de esferas . Estimativa.

| Peça | Diâmetro (cm) | Altura (cm) | Volume (cm ³) | Volume total (L) |
|-------------------|---------------|-------------|---------------------------|------------------|
| Câmara (interior) | 39.0 | 102.5 | 122.4 | 122.4 |
| Disco | 32.0 | 1.0 | 0.8 | 5.6 |
| Batente | 12.0 | 7.5 | 0.8 | 8.5 |
| Veio | 6.0 | 88.0 | 2.5 | 2.5 |
| Volume útil | | | | 108.3 |

Tabela 9.7 – Volume útil do moinho de esferas . Estimativa.

| Peça | Diâmetro (cm) | Altura (cm) | Volume (cm ³) | Volume total (L) |
|-------------------|---------------|-------------|---------------------------|------------------|
| Câmara (interior) | 35.0 | 88.0 | 84.7 | 84.7 |
| Disco | 32.0 | 1.0 | 0.8 | 5.6 |
| Batente | 12.0 | 7.5 | 0.8 | 8.5 |
| Veio | 6.0 | 79.0 | 2.2 | 2.2 |
| Volume útil | | | | 70.6 |

Tabela 9.8 – Volume útil do moinho de esferas . Estimativa.

| Peça | Diâmetro (cm) | Altura (cm) | Volume (cm ³) | Volume total (L) |
|-------------------|---------------|-------------|---------------------------|------------------|
| Câmara (interior) | 39.0 | 102.5 | 122.4 | 122.4 |
| Disco | 32.0 | 1.0 | 0.8 | 5.6 |
| Batente | 12.0 | 7.5 | 0.8 | 8.5 |
| Veio | 6.0 | 88.0 | 2.5 | 2.5 |
| Volume útil | | | | 108.3 |

Não foi possível efetuar medições aos componentes dos moinhos ,
e , pelo que se optou por medir o exterior e estimar o volume de câmara interna tendo por base a espessura da câmara dos moinhos e . Os discos, batentes e veio assumem-se como sendo idênticos aos dos moinhos e . No cálculo do volume total dos discos do e , consideraram-se os discos e um fator de , admitindo que do volume dos discos é vazio, devido às fissuras características dos discos.

Tabela 9.9 – Volume útil do moinho de esferas . Estimativa.

| Peça | Diâmetro (cm) | Altura (cm) | Volume (cm ³) | Volume total (L) |
|-------------------|---------------|-------------|---------------------------|------------------|
| Câmara (interior) | 42.0 | 100.0 | 138.5 | 138.5 |
| Disco | 32.0 | 1.0 | 0.8 | 6.8 |
| Batente | 12.0 | 7.5 | 0.8 | 10.2 |
| Veio | 6.0 | 60.0 | 1.7 | 1.7 |
| Volume total | | | | 121.6 |

Não foi possível efetuar medições aos componentes do moinho , pelo que se optou por medir o exterior e estimar o volume de câmara interna tendo por base a espessura da câmara dos moinhos e . Os discos, batentes e veio assumem-se como sendo idênticos aos dos moinhos e . No cálculo do volume total dos discos do , consideraram-se discos e um fator de ,

admitindo que do volume dos discos é vazio, devido às fissuras características dos discos.

Tabela 9.10 – Volume útil do moinho de esferas . Estimativa.

| Peça | Diâmetro (cm) | Altura (cm) | Volume (cm ³) | Volume total (L) |
|-------------------|---------------|-------------|---------------------------|------------------|
| Câmara (interior) | 25.5 | 104.0 | 53.1 | 53.1 |
| Disco | 20.0 | 1.0 | 0.3 | 2.9 |
| Batente | 8.5 | 6.0 | 0.3 | 4.4 |
| Veio | 6.0 | 80.0 | 0.0 | 2.3 |
| | | | Volume total | 45.8 |

Não foi possível efetuar medições aos componentes do moinho , mas admite-se que os valores sejam iguais aos do moinho , que foi possível medir.

Tabela 9.11 – Volume útil do moinho de esferas . Estimativa.

| Peça | Diâmetro (cm) | Altura (cm) | Volume (cm ³) | Volume total (L) |
|-------------------|---------------|-------------|---------------------------|------------------|
| Câmara (interior) | 39.0 | 102.5 | 122.4 | 122.4 |
| Disco | 32.0 | 1.0 | 0.8 | 4.0 |
| Batente | 12.0 | 7.5 | 0.8 | 8.5 |
| Veio | 6.0 | 88.0 | 2.5 | 2.5 |
| | | | Volume total | 109.9 |

Tabela 9.12 – Volume útil do moinho de esferas . Estimativa.

| Peça | Diâmetro (cm) | Altura (cm) | Volume (cm ³) | Volume total (L) |
|-------------------|---------------|-------------|---------------------------|------------------|
| Câmara (interior) | 39.0 | 102.5 | 122.4 | 122.4 |
| Disco | 32.0 | 1.0 | 0.8 | 4.0 |
| Batente | 12.0 | 7.5 | 0.8 | 8.5 |
| Veio | 6.0 | 88.0 | 2.5 | 2.5 |
| | | | Volume total | 109.9 |

Não foi possível efetuar medições aos componentes dos moinhos e , pelo que se optou por medir o exterior e estimar o volume de câmara interna tendo por base a espessura da câmara dos moinhos e da fábrica de herbicidas. Os discos, batentes e veio assumem-se como sendo idênticos aos dos moinhos e . No cálculo do volume total dos discos do e , consideraram-se discos e um fator de , admitindo que do volume dos discos é vazio, devido às fissuras características dos discos.

Tabela 9.13 – Volume útil do moinho de esferas . Estimativa.

| Peça | Diâmetro (cm) | Altura (cm) | Volume (cm ³) | Volume total (L) |
|---------------------|---------------|-------------|---------------------------|------------------|
| Câmara (interior) | 25.5 | 104.0 | 53.1 | 53.1 |
| Disco | 20.0 | 1.0 | 0.3 | 2.9 |
| Batente | 8.5 | 6.0 | 0.3 | 4.4 |
| Veio | 6.0 | 80.0 | 2.3 | 2.3 |
| Volume total | | | | 45.8 |

Os diâmetros e alturas apresentados na Tabela 9.13 foram medidos, como mencionado na parte experimental. No cálculo do volume total dos discos do e , consideraram-se os discos e um fator de , admitindo que do volume dos discos é vazio, devido às fissuras características dos discos.

9.4. Anexo D – KWh fornecido ao moinho de esferas

Apesar da Tabela 9.14 e Tabela 9.15 não possuírem resultados que perfaçam 1 hora, admite-se que a média dos resultados obtidos são representativos e representam o KWh. Média calculada através da (Equação 9.1).

Tabela 9.14 – KWh fornecido ao moinho de esferas durante moagem do lote J-ABA. Produto:

| Lote | Data | Potência (Wh) | Média (KWh) | Custo (€) |
|-------|------------------|---------------|-------------|-----------|
| J-ABA | 12/01/2018 12:32 | | | |
| | 12/01/2018 12:42 | | | |
| | 12/01/2018 12:52 | | | |
| | 12/01/2018 13:02 | | | |
| | 12/01/2018 13:12 | | | |
| | 12/01/2018 13:22 | | | |

Tabela 9.15 – KWh fornecido ao moinho de esferas durante moagem do lote L-ABA. Produto:

| Lote | Data | Potência (Wh) | Média (KWh) | Custo (€) |
|-------|------------------|---------------|-------------|-----------|
| L-ABA | 12/01/2018 22:32 | | | |
| | 12/01/2018 22:42 | | | |
| | 12/01/2018 22:52 | | | |

Tabela 9.16 – KWh fornecido ao moinho de esferas durante moagem do lote R-ABD. Produto:

| Lote | Data | Potência (Wh) | Média (KWh) | Custo (€) |
|-------|------------------|---------------|-------------|-----------|
| R-ABD | 01/02/2018 00:43 | | | |
| | 01/02/2018 00:53 | | | |
| | 01/02/2018 01:03 | | | |
| | 01/02/2018 01:13 | | | |
| | 01/02/2018 01:23 | | | |
| | 01/02/2018 01:33 | | | |
| | 01/02/2018 01:43 | | | |
| | 01/02/2018 01:53 | | | |

| | |
|------------------|--|
| 01/02/2018 02:03 | |
| 01/02/2018 02:13 | |
| 01/02/2018 02:23 | |
| 01/02/2018 02:33 | |
| 01/02/2018 02:43 | |
| 01/02/2018 02:53 | |
| 01/02/2018 03:03 | |
| 01/02/2018 03:13 | |
| 01/02/2018 03:23 | |
| 01/02/2018 03:33 | |
| 01/02/2018 03:43 | |
| 01/02/2018 03:53 | |
| 01/02/2018 04:03 | |
| 01/02/2018 04:13 | |
| 01/02/2018 04:23 | |
| 01/02/2018 04:33 | |
| 01/02/2018 04:43 | |
| 01/02/2018 04:53 | |
| 01/02/2018 05:03 | |
| 01/02/2018 05:13 | |
| 01/02/2018 05:23 | |
| 01/02/2018 05:33 | |
| 01/02/2018 05:43 | |
| 01/02/2018 05:53 | |
| 01/02/2018 06:03 | |
| 01/02/2018 06:13 | |
| 01/02/2018 06:23 | |
| 01/02/2018 06:33 | |
| 01/02/2018 06:43 | |
| 01/02/2018 06:53 | |
| 01/02/2018 07:03 | |
| 01/02/2018 07:13 | |
| 01/02/2018 07:23 | |
| 01/02/2018 07:33 | |
| 01/02/2018 07:43 | |
| 01/02/2018 07:53 | |
| 01/02/2018 08:03 | |
| 01/02/2018 08:13 | |
| 01/02/2018 08:23 | |
| 01/02/2018 08:33 | |
| 01/02/2018 08:43 | |
| 01/02/2018 08:53 | |
| 01/02/2018 09:03 | |
| 01/02/2018 09:13 | |
| 01/02/2018 09:23 | |

| | |
|------------------|--|
| 01/02/2018 09:33 | |
| 01/02/2018 09:43 | |
| 01/02/2018 09:53 | |
| 01/02/2018 10:03 | |
| 01/02/2018 10:13 | |
| 01/02/2018 10:23 | |
| 01/02/2018 10:33 | |
| 01/02/2018 10:43 | |
| 01/02/2018 10:53 | |
| 01/02/2018 11:03 | |
| 01/02/2018 11:13 | |
| 01/02/2018 11:23 | |
| 01/02/2018 11:33 | |
| 01/02/2018 11:43 | |
| 01/02/2018 11:53 | |
| 01/02/2018 12:03 | |
| 01/02/2018 12:13 | |
| 01/02/2018 12:23 | |
| 01/02/2018 12:33 | |
| 01/02/2018 12:43 | |

Tabela 9.17 – KWh fornecido ao moinho de esferas durante
moagem do lote Q-BBA. Produto: .

| Lote | Data | Potência (Wh) | Média (KWh) | Custo (€) |
|-------|------------------|------------------|----------------|--------------|
| Q-BBA | 16/02/2018 11:03 | | | |
| | 16/02/2018 11:13 | | | |
| | 16/02/2018 11:23 | | | |
| | 16/02/2018 11:33 | | | |
| | 16/02/2018 11:43 | | | |
| | 16/02/2018 11:53 | | | |
| | 16/02/2018 12:03 | | | |
| | 16/02/2018 12:13 | | | |
| | 16/02/2018 12:23 | | | |
| | 16/02/2018 12:33 | | | |
| | 16/02/2018 12:43 | | | |
| | 16/02/2018 12:53 | | | |
| | 16/02/2018 13:03 | | | |
| | 16/02/2018 13:13 | | | |
| | 16/02/2018 13:23 | | | |
| | 16/02/2018 13:33 | | | |
| | 16/02/2018 13:43 | | | |

9.5. Anexo E – Granulometrias de 2ª moagem no moinho .

Os cálculos realizados recorreram novamente à (Equação 9.1 e (Equação 9.2.

Tabela 9.18 – Resultados de granulometria final de . no DM5 (HFL). Análises realizadas pelo LCQ. Carga de esferas: . Caudal: .

| Ano | Mês | Dia | Lote | Moagem | D95 (µm) |
|------|-----|-----|------|--------|----------|
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |

Tabela 9.19 – Resultados de granulometria final de . no . Análises realizadas pelo LCQ. Carga de esferas: . Caudal: .

| Ano | Mês | Dia | Lote | Moagem | D95 (µm) |
|------|-----|-----|------|--------|----------|
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |
| 2018 | | | | | |